This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

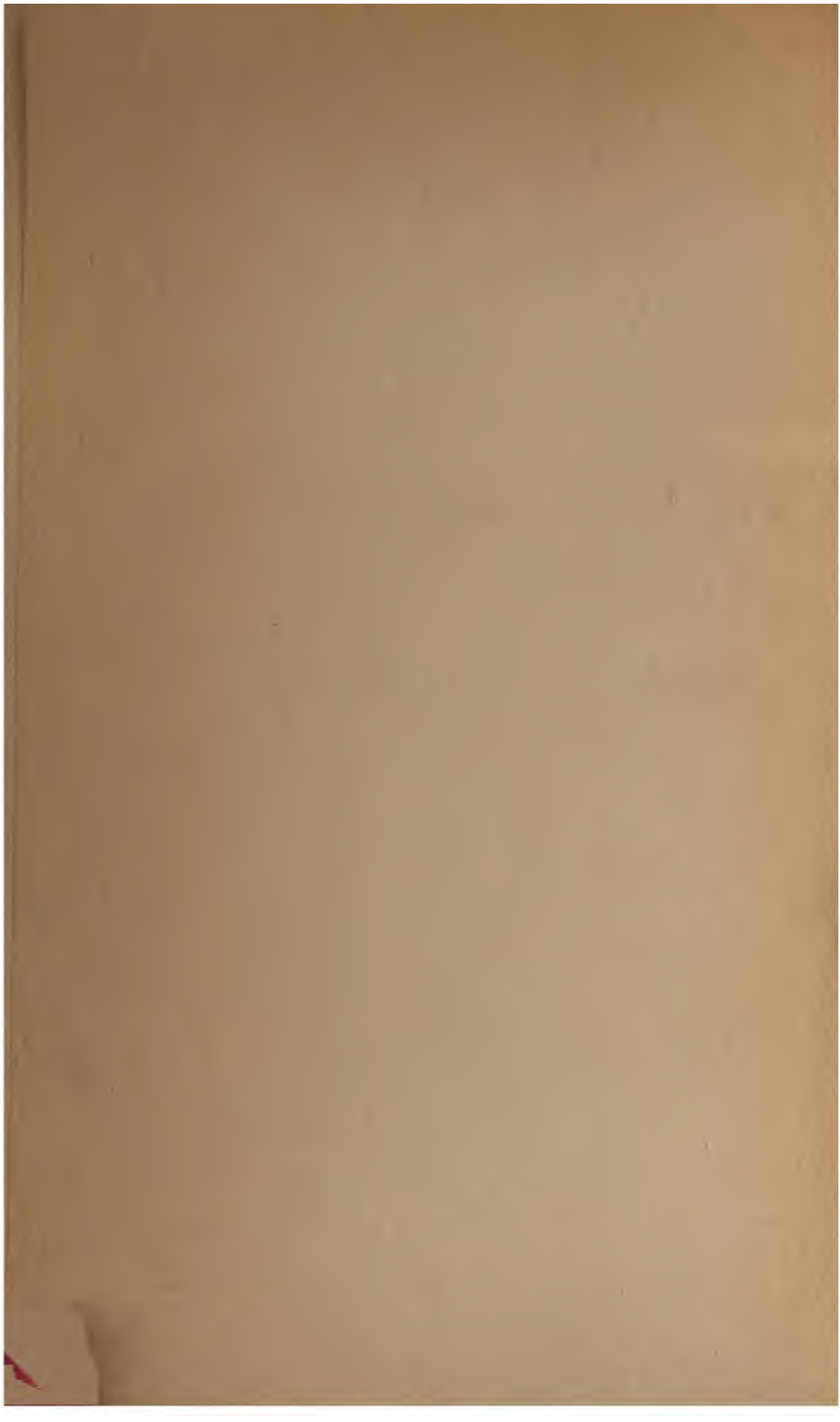
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Stanford University Libraries
3 6105 003 355 166



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.)

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, FAUCONNIER, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAUX, ROCQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER, TH. SCHNEIDER, VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS .

MM. AUGER, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, A. BUISINE, P. BUISINE, R. CAMBIER, P. CHAUTARD, CH. CLOEZ, A. COMBES, E. EHRMANN, LESPIEAU, F. REVERDIN, O. SAINT-PILLRE.

Secrétaire de la Rédaction : M. HANRIOT.

ANNÉE 1892

2e SEMESTRE. — TROISIÈME SÉRIE. TOME VII.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1892

LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.
a. 39021.

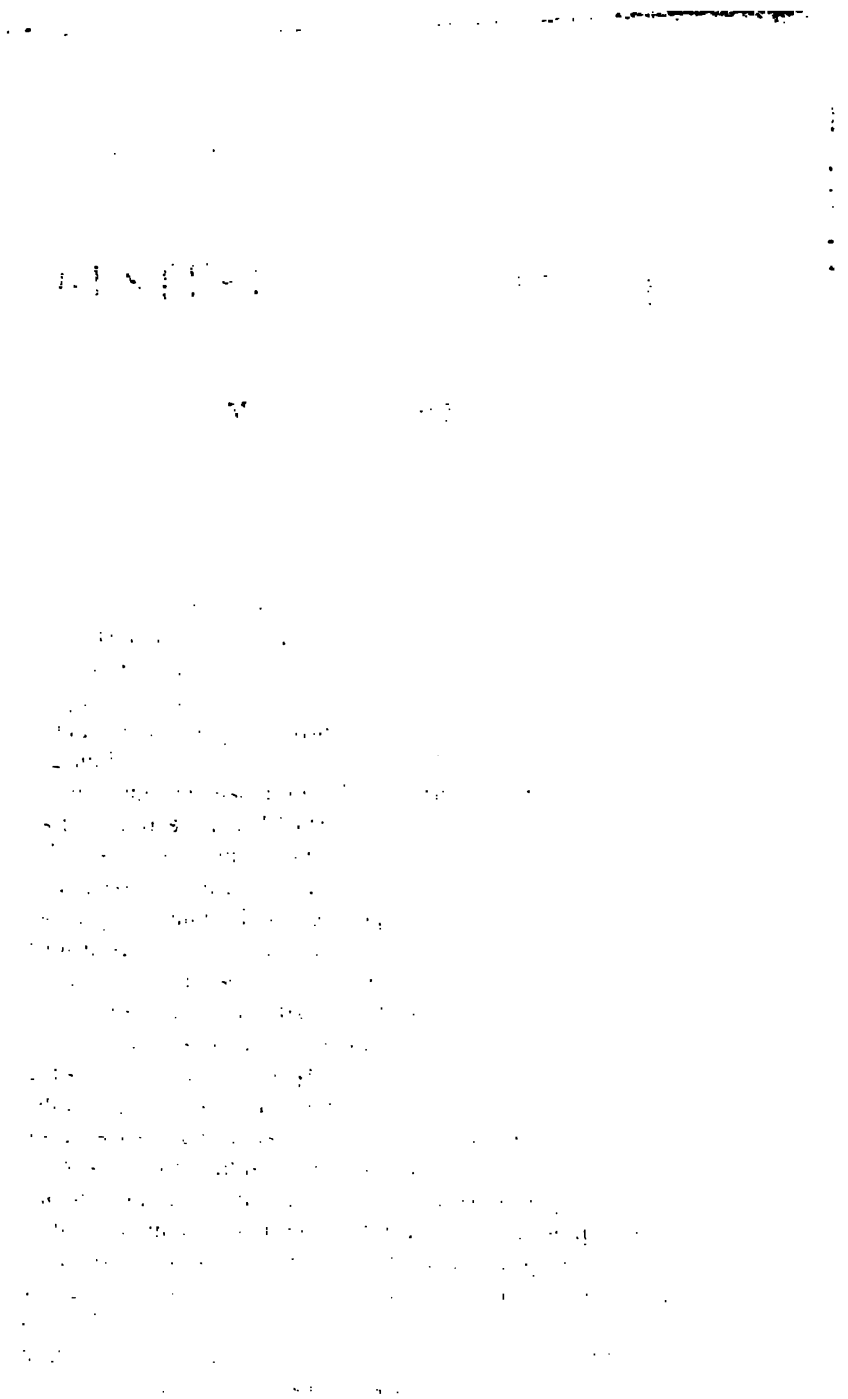
SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MAR 5 1900

MM.	P. ADAM	P. A.	
	A. AUGER	A. A.	
	G. DE BECHI	G. DE B.	
	L. BOURGEOIS	L. B.	
	L. BOUVEAULT	L. BV.	
	E. BRUN	E. BR.	
	A. BUISINE	A. B.	
	R. CAMBIER	R. C.	
	P. CHAUTARD	P. C.	
	CH. CLOEZ	CH. C.	
MM.	EHRMANN	E.	
	AD. FAUCONNIER	AD. F.	
	A. FERNBACH	A. FB.	
	CH. FRIEDEL	CH. F.	
	E. GRIMAUX	E. GR.	
	LESPIEAU	L.	
	F. REVERDIN	F. R.	
	X. ROCQUES	X. R.	
	TH. SCHNEIDER	T. S.	
	ED. WILLM	ED. W.	

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Lieb. Ann. Ch.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktische Chemie	*Journ. prakt. Ch.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. phys. Ch.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. N.*
American Journal of science	*Am. J. of. sc.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital.*



NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

AUGUSTE-THOMAS CAHOURS

PAR

M. A. ETARD

Répétiteur de chimie à l'École polytechnique.

Il n'y a plus en Europe de témoins des premiers travaux de l'École de Dumas. Les derniers fondateurs de la chimie organique sont successivement entrés dans l'Histoire, et plus le temps s'écoule plus l'Œuvre de ces hommes s'égalise, les uns ayant marqué par des idées qui se transforment, les autres par des faits qui ont grandi.

De cette première assemblée de maîtres fut Auguste-Thomas Cahours né à Paris en 1813 et acquis à la vie intellectuelle dès 1835. S'il est vrai, comme on l'a souvent dit, que la jeunesse d'alors fut passionnée, généreuse et fervente aux grandes idées, Cahours, fut pleinement de cette époque où tant d'éminents esprits se sont formés. Fils d'une famille d'artisans très peu aisés, il eut dès la première jeunesse conscience de la nécessité du travail et la conduite de sa vie a montré, une fois de plus, que la pauvreté n'est pas la mauvaise conseillère que l'on dit.

Cahours entra à l'École polytechnique en 1833 et sortit en 1835 dans l'état-major. Une carrière brillante et aux voies tracées lui était dès lors assurée, mais il la quitte en 1836, l'esprit obsédé d'aspirations encore confuses. Sa vive intelligence ne peut se résoudre à suivre, elle veut produire. Un instant captivé par les œuvres de l'incomparable École littéraire de son temps, il écrit deux volumes de poésies restés inédits. Bientôt après, renonçant aux ouvrages d'imagination pure, il entre comme préparateur au laboratoire de Chevreul.

Bien que jeune encore, l'éminent savant du Muséum appartenait

en 1836 à la chimie de la fin du XVIIIe siècle, qui n'était pas bien éloigné, celle de Lavoisier, de Scheele, de Priestley, de Rouelle et de Haüy dont il fut le jeune contemporain. C'était d'ailleurs la seule chimie organique qu'on fît alors : celle des principes immédiats.

Dans ce laboratoire Cahours entreprit d'étudier un résidu d'industrie encore assez rare et connu sous le nom d'huile de pommes de terre. Cette huile fétide lui fournit une espèce chimique nouvelle, la matière $C^5H^{12}O$, et c'était là un succès suffisant pour le temps. Mais le jeune savant poussa plus loin les choses en démontrant, contre toute vraisemblance, que l'huile grasse et insoluble dans l'eau qu'il avait isolée était, par ses réactions, comparable aux esprits-de-vin et de bois à tel point que, sous le nom d'alcool amylique, il affirme sa fonction d'alcool — le troisième qui fut connu. Cette recherche placée dans son cadre d'époque était des plus difficiles : il avait fallu prouver que les acides halogénés formaient avec le nouveau composé de véritables éthers simples et que l'oxydation donnait un acide, l'acide valérianique, pour établir cette généralisation audacieuse qui, de matières sans aucune analogie d'aspect faisait des corps chimiquement identiques.

L'esprit de la chimie nouvelle commence à se manifester; sûr de ses méthodes il établit des parentés même contre le témoignage de nos sens.

Ce premier travail dévoile déjà l'esprit généralisateur de Cahours. Dans son temps découvrir un éther isolé, un nouveau carbure était encore chose difficile et méritoire, c'était un véritable travail scientifique qui comptait. Malgré cela il ne s'est préoccupé d'obtenir les corps nouveaux, si nombreux, qu'il a découverts que pour établir des séries et prouver leurs relations.

Les grandes lignes de la chimie générale étaient établies depuis Lavoisier. Mais, comme on le voit, vers 1835 les esprits entreprenants faisaient effort pour créer une science propre au monde organique et sortir des traditions de la chimie purement extractive.

L'influence de Dumas n'était pas étrangère à ce mouvement : il avait établi, rue Cuvier, un laboratoire privé, qui devint en peu de temps un des foyers scientifiques de l'Europe. C'est là que Cahours, récemment nommé répétiteur de chimie à l'École polytechnique, fit ses recherches sur les essences de cumin et d'anis en même temps que Würtz, Piria, Sainte-Claire-Deville, Peligot, Melsens préparaient leurs mémorables recherches. Les travaux de Cahours se sont, à partir de ce moment, succédés et poursuivis pendant cinquante ans. Ses publications, très nombreuses, étant groupées autour de sujets

généraux, peuvent s'énumérer brièvement. Tout d'abord, un ensemble considérable de recherches porte sur une série d'essences végétales dans lesquelles l'intuition du maître avait vu des corps reliés par une secrète analogie. Il dissèque ces matières, les décompose en leurs facteurs chimiques premiers et découvre ainsi le toluène, le xylène, puis, avec Gerhardt, le cymène, le cumène et le cinnamène qui, joints à la benzine déjà connue, forment autant de points lumineux dans ce qu'on appellera plus tard la série aromatique. Cette méthode de l'analyse moléculaire naissait alors et, par le constant usage qu'il en fit, Cahours doit être regardé comme l'un des principaux inventeurs des formules développées de la chimie actuelle. La première formule de constitution fonctionnelle d'un dérivé aromatique lui est due; c'est celle de l'essence de Wintergreen (Gaultheria procumbens) $C^{16}H^8O^6$ que ses expériences multiples lui permettent d'écrire sous la forme développée

$$C^{12}H^4\left\{\begin{matrix}C^2O^4(C^2H^3)\\HO^2\end{matrix}\right.$$

Dans ce beau travail, découvrant l'acide salicylique appelé à jouer un si grand rôle thérapeutique, il montre que l'essence naturelle est son éther méthylique et que lui-même est à la fois un acide et un phénol. C'est le premier type de nos acides à fonction mixte. Il est impossible d'énumérer ici tous les dérivés chlorés, bromés, nitrés des futurs corps aromatiques qui ont été faits et analysés à propos de ces recherches et en vue de les étayer.

Pour les besoins de ces analyses et de ces synthèses subtiles dans lesquelles le chimiste enlève ou pose des molécules invisibles, Cahours est amené à inventer de nouveaux moyens d'action. En 1848, il introduit en chimie organique un outil précieux : le perchlorure de phosphore, universellement employé aujourd'hui pour remplacer dans les formules OH par Cl, O par Cl^2.

Cette découverte d'un instrument de transformation moléculaire fut la conséquence du travail de chimie physique qu'il entreprit sur les densités de vapeur.

On admettait alors que certaines densités étaient anormales et représentaient moins de deux volumes de vapeur.

A cette catégorie appartenait notamment l'acide acétique, qui ne paraissait pas suivre, comme les autres dérivés organiques, les lois de Gay-Lussac et d'Avogadro. Mais, par l'étude des densités en fonction de la température, le jeune maître fit voir que cette anomalie des vapeurs ne s'observait qu'au voisinage du point de vaporisation. Plus on s'éloigne de ce point, plus leurs propriétés se

rapprochent de celles des gaz supposés parfaits et en suivent la loi de dilatation.

Le perchlorure de phosphore, dont il vient d'être question, était encore un de ces corps dont la vapeur avait une manière d'être spéciale. L'expérience montra bientôt à Cahours que cette matière, bien définie à l'état solide, n'était plus, sous la forme gazeuse, qu'un mélange de chlorure phosphoreux et de chlore libre. Cette particularité révélait dans la molécule $Cl^2=P\equiv Cl^3$ la présence de deux cinquièmes de chlore jouant un rôle spécial, doués d'une mobilité favorable aux permutations d'éléments reconnues depuis si fréquentes dans la chimie organique. Les recherches de Cahours sur les densités de vapeur ont eu sur le développement ultérieur de la notion de poids moléculaire une influence considérable et qui n'a pas toujours été reportée à son véritable auteur, tant il semble que ce qui est déjà ancien n'ait plus de nom d'homme et soit le bien impersonnel de la Science.

Parisien né, aimant sa ville et, par goût, fort peu soucieux de voyager, mais esprit désireux de savoir et de comparer, Cahours se rendit en Angleterre, où d'autres hommes, tels que Frankland, Odling, Maxwel Simpson, étaient réputés et pouvaient avoir sur la chimie organique des vues étrangères à notre milieu. Il ébaucha quelques travaux dans ce pays et s'y lia avec A.-W. Hofmann d'une amitié qui devait durer jusqu'à la fin de sa vie. C'est avec l'éminent chimiste allemand qu'il fit ses recherches sur les sulfures et sulfocyanures organiques, représentés dans la nature par les essences d'ail et de moutarde, et découvrit le premier alcool non saturé : l'alcool allylique. De cette collaboration sortirent encore de nombreux dérivés des bases phosphorées de Thénard et la méthode de préparation de ces curieuses matières par le trichlorure de phosphore et les composés organo-métalliques du zinc.

Au temps de Cahours, les théories telles que nous les concevons aujourd'hui, avec leurs envolées de rêve vers l'inconnu, n'étaient pas en usage. Son appel à l'imagination était d'autre forme : c'était l'analogie ; il la poussait aux dernières limites, la prenait dans son sens le plus large. Contrairement aux vues qu'il avait, la chimie organique a d'abord donné à ses séries des limites absolues et dès lors étroites, sur lesquelles on revient chaque jour. Pour Cahours, la fonction des ammoniaques composées s'étendait à tous les corps. L'idée principale était dans ce cas la liaison directe du carbone d'un radical hydrocarboné à l'azote. Mais l'azote n'est pas en chimie un corps isolé doué de propriétés étranges; les radicaux

carbonés doivent donc se lier à des éléments métalloïdiques ou métalliques quelconques, et les dérivés organo-métalliques auront — réserve faite de leur atomicité — des propriétés analogues à celles des amines. C'est dans cet esprit que fut tentée et menée à bien l'une des recherches qui ont le plus mis en lumière l'originalité du maître : celle des sulfines SX^3I. L'azote donne des azotures organiques tels que AzX^3, le soufre forme des sulfures SX^2. Et si les amines peuvent fixer des iodures alcooliques tels que CH^3I pour faire des ammoniums quaternaires, il n'existe *à priori* aucune raison pour que les sulfures ne fassent de même. Dans ces faits d'addition, le soufre devient tétratomique au même titre que l'azote se convertit en élément pentavalent. C'est encore dans cet ordre d'idées que fut poursuivie pendant plusieurs années l'étude des composés organo-métalliques de l'arsenic et de l'étain.

Parmi les plus importants ouvrages d'ensemble de Cahours, il convient de citer l'étude des acides amidés aromatiques et de la série grasse. Il appliqua à ces matières, dont la chimie était alors profondément ignorée, cette méthode d'analyse moléculaire qui l'avait si bien servi dans ses recherches sur les essences, et bientôt il lui fut possible de distinguer les propriétés de l'hydrogène contenu à divers titres dans la molécule, d'établir la coexistence indépendante des fonctions acide et ammoniacale dans ces corps, en un mot de déterminer, pour les matières amidées comme pour les essences, ce qu'on a nommé depuis la formule de constitution. Après cette brillante analyse, il put faire la première synthèse relative à ces séries : celle du glycocolle ou acide amido-acétique, dont la nature restait inconnue depuis sa découverte par Braconnot.

On ne se rend plus assez compte de la difficulté de pareilles expériences. La chimie organique nous paraît aujourd'hui moissonnée et même glanée. Quelquefois nous envions ce temps où les séries étaient à faire et où, semble-t-il, tout s'offrait à découvrir pour le premier venu. Il n'en était rien cependant. On n'avait pas alors notablement plus à trouver, car la science est infinie, et il était plus difficile de voir ce qui était à faire dans un milieu moins bien systématisé que le nôtre.

Une considération encore montre la merveilleuse habileté dont devaient faire preuve des hommes comme Cahours pour triompher, après les difficultés scientifiques, des imperfections matérielles. Dans ce temps, les appareils de fractionnement étaient inconnus, ainsi que les régulateurs de température, l'emploi du caoutchouc et l'usage du gaz. Les analyses organiques se faisaient au char-

bon, les tubes se scellaient à la lampe à huile dont on faisait sans cesse la mèche, enfin les fractionnements les plus complexes étaient menés à bien dans une cornue tubulée.

Quelle dut être, dans ces conditions, la difficulté du travail de Pelouze et Cahours, séparant à la cornue le pétrole de Pensylvanie en leurs homologues ?

Il n'y a pas lieu de développer ici davantage les travaux du maître regretté. La constitution des essences, celle des acides-phénols, des acides amidés ; la découverte des carbures aromatiques fondamentaux, celle de la fixité des densités gazeuses ou des molécules; la découverte des sulfines, de l'acide salicylique, de l'alcool allylique; la synthèse de l'essence de Wintergreen, du glycocolle; la méthode des transformations par le perchlorure de phosphore. Ce sont là autant de longs chapitres que nous avons seulement feuilletés, que tous connaissent et qui restent inscrits dans l'histoire de notre science.

Parfois on entend dire à l'étranger que notre tempérament supporte mal la prospérité. Dans ces critiques, on généralise toujours trop, et la cérémonie des attitudes n'est souvent qu'une défense contre les importuns ou une mode de l'époque. Cahours, témoin de la froide solennité de quelques savants de la Restauration, n'en conserva que des anecdotes plaisantes ; il resta dans le succès le plus simple et le plus abordable des hommes. Les jeunes qui, comme M. Demarçay et moi, avaient, vers 1875, l'honneur et la bonne fortune de travailler dans son laboratoire, ne connaissaient pas ce qu'on reste convenu d'appeler le silence du cabinet. On y tenait causerie de toute chose, et le maître n'avait aucune idée scientifique ou projet de recherche qui restât un instant secret : il était à ce point de vue très riche, pouvait beaucoup donner et donnait en effet beaucoup, comme le montrent les travaux qu'il fit en collaboration avec MM. Jolyet, H. Gal, Demarçay et Etard, sur les bases phosphorées, les stannéthyles, les acides gras, la nicotine, etc.

Dans ces causeries, l'intérêt qu'il portait à ses élèves et au progrès de la chimie se manifestait par un libéralisme des plus rares : écrivant ses formules en équivalents, il conseillait vivement à ses nouveaux amis d'adopter la théorie atomique pour leurs travaux et dans les notes qu'il leur présentait à l'Académie.

Pour ne point faire de même, il alléguait en riant son âge. Au fond il pensait que les hommes doivent être de leur temps : aux jeunes les formules du jour, à lui celles qu'il avait créées.

Ceux qui, après la vie, doivent laisser un souvenir durable, ont raison de se présenter à la postérité avec les idées aussi bien qu'avec les costumes dans lesquels on les a connus. Ce fut bien là le sentiment intime de Cahours. Il le manifesta encore en 1881 en quittant, avant l'âge de la retraite, sa chaire de l'École polytechnique, alors qu'il se sentait en possession de sa vitalité et de son remarquable talent de professeur. Il disait à ce propos qu'ayant marché au premier rang, il ne voulait pas s'exposer pour plus tard à un simple succès d'estime.

Après cinquante ans d'une vie intellectuelle ardente, semée de découvertes de premier ordre, Cahours pensa qu'il avait pris sa large part de la tâche humaine ; il quitta la chimie de laboratoire d'une façon complète, absolue, parlant désormais d'elle et de lui comme on parle des choses d'autrefois.

Mais il ne pouvait se désintéresser de la marche générale de la science, et, jusqu'à son dernier jour, il y resta profondément attaché. Assidu à l'Académie, les jours de grande élection il était, dans sa section, un cinquième de la puissance qui influe sur la chimie française.

Dans ces occasions, l'intérêt scientifique et l'amitié se combattaient souvent dans son esprit, et quelquefois c'était pour lui une tristesse durable de sacrifier celle-ci à une supériorité de talent, comme il ne manquait jamais de le faire.

Pour ces élections, sa préoccupation constante d'agir avec justice et de ne pas entretenir d'illusion désagréable chez le candidat lui donnait cette apparence de rudesse habituelle à bien des natures sensibles.

Votant pour ou contre, il interdisait uniformément au candidat de nouvelles visites : dans le premier cas, parce qu'il était assuré de sa voix; dans l'autre, pour qu'il pût consacrer son temps à conquérir d'autres suffrages.

Cahours pensait très souvent à ce qu'on pourrait faire de mieux pour la science et pour ceux qui contribuent à son développement. Il disait qu'on devait s'occuper tout particulièrement des débutants. Les hommes qui ont déjà publié des mémoires assez nombreux appartiennent à la carrière ; bonne ou médiocre, leur mesure est donnée, leur personnalité faite, et ils peuvent vivre de la notoriété acquise.

C'est parmi les débutants qu'il faut exercer la sélection du talent et découvrir, si cela est possible, des originalités nouvelles. Mais pour fournir ses premières preuves d'aptitude scientifique, pour mener à bien un travail matériel, il faut au jeune homme beaucoup

de temps, c'est-à-dire de l'argent. En souvenir de sa jeunesse, à laquelle les encouragements n'avaient pas été prodigués, Cahours a voulu faire aux nouveaux venus un sort meilleur et sauver au moins quelques vocations aux préparations de concours et aux heures de répétition qui tendent à faire des œuvres scientifiques des occupations de luxe. Dans ce but, il a laissé à l'Institut le soin de donner tous les ans en son nom un prix de cinq mille francs. Destiné à ceux qui n'ont aucune notoriété et désirent l'acquérir, ce sera le prix des jeunes. Puisse-t-il s'en trouver qui prennent l'œuvre du fondateur pour modèle et donnent à notre science française beaucoup d'amour et de travail !

Après sa retraite, Cahours passa les dix années qui lui restaient à vivre constamment entouré d'amis, les uns camarades de sa jeunesse, les autres admis à son intimité depuis son passage par les écoles où il avait professé : l'École polytechnique et l'École centrale.

D'une nature très affectueuse, le vieux maître tempérait, dans l'étroite intimité de son entourage, des tristesses de sa vie qui revenaient toujours. A partir de 1868, il avait, en moins de trois ans, perdu sa femme et ses deux fils âgés de vingt ans. Un fond de religion sentimentale et de poésie le faisait vivre encore avec ceux qu'il avait aimés ; il ne passait jamais une semaine sans se rendre au cimetière et attendait en paix l'heure où il pensait les revoir. Cette heure vint en 1891 ; elle ne lui fut point pénible. Le savant était mort, et l'homme aimant voyait revenir le meilleur de sa vie.

LISTES DES MÉMOIRES PUBLIÉS

Par A. CAHOURS

1839. — Recherches sur l'huile volatile de pommes de terre (*Ann. Chim. Phys.*, t. **70**, p. 81, 1er mémoire).

1840. — Recherches sur l'huile de pommes de terre et ses combinaisons (*Ann. Chim. Phys.*, t. **75**, p. 193, 2e mémoire).

1841. — Recherches sur l'huile essentielle de cumin, par MM. Cahours et Gerhardt [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **1**, p. 60].

1841. — Mémoires sur les essences d'anis, de badiane et de fenouil [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **2**, p. 274].

1841. — Recherches sur l'essence de fenouil amer [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **2**, p. 290].

1840. — Recherches sur l'indice de réfraction de quelques liquides de nature organique, par MM. Becquerel et Cahours (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*).

Recherches sur les produits de la distillation de la résine de benjoin (*Bulletin de la Société Philomatique*).

1843. — Recherches sur les matières azotées neutres de l'organisation, par MM. Dumas et Cahours [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **6**, p. 385].

1842. — Action des acides dilués sur les matières azotées neutres du règne animal.

1843. — Recherches relatives à l'action du chlore sur les éthers carbonique et succinique [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **9**, p. 211].

1844. — Recherches sur le salicylate de méthylène et l'éther salicylique [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **10**, p. 327].

1844. — Recherches sur les acides volatils à six atomes d'oxygène [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **13**, p. 87, 2e mémoire, t. **14**, p. 485].

1845. — Recherches sur les densités de vapeur (*Comptes rendus*, t. **19**, p. 271, et t. **20**, p. 41 ; *Thèse de doctorat*).

1845. — Recherches relatives à la densité de vapeur du perchlorure de phosphore. [*Comptes rendus*, t. **21**, p. 625, et *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **20**, p. 369].

1845. — Sur une nouvelle production d'uréthane au moyen de l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'éther carbonique (*Comptes rendus*, t. **21**, p. 649).

1846-1847. — Recherches sur les combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **18**, p. 257, et t. **19**, p. 158].

1847. — Recherches relatives à l'action ultime du chlore sur quelques éthers composés de la série méthylique [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **19**, p. 342].

1847. — Recherches relatives à l'action du brome sur les citrates alcalins et sur les sels alcalins formés par les dérivés pyrogénés de l'acide citrique [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **19**, p. 486].

1847. — Recherches relatives à l'action de l'acide sulfhydrique sur une classe de corps organiques désignés sous le nom d'*hydramides* (*Comptes rendus*, t. **25**, p. 457).

1848. — Action de l'acide sulfhydrique sur le cumène mononitrique et le cumène binitrique. Formation de deux alcaloïdes, la cumidine et la nitrocumidine (*Comptes rendus*, t. **26**, p. 315).

1848. — Sur l'identité de l'aposépédine et de la leucine, et sur la véritable constitution de ces produits (*Comptes rendus*, t. **27**, p. 265).

1848. — Action de l'acide sulfhydrique sur les nitriles (*Comptes rendus*, t. **27**, p. 239).

1848. — Recherches sur le furfurol ou huile de son [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **24**, p. 277].

*

1848. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides et les aldéhydes du groupe benzoïque [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **23**, p. 327].

1849. — Recherches relatives à l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants sur les matières organiques [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **25**, p. 5].

1849. — Recherches sur l'anisol et le phénéthol [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **27**, p. 239.

1850. — Recherches sur les huiles légères obtenues dans la distillation du bois (*Comptes rendus*, t. **30**, p. 319).

1850. — De l'action simultanée de la chaleur et des bases en excès sur les homologues de l'acide acétique (*Comptes rendus*, t. **31**, p. 142).

1850. — De l'action du brome sur le propylène, l'éthylène et leurs homologues (*Comptes rendus*, t. **31**, p. 291).

1853. — Recherches sur un nouveau radical contenant de l'étain, le stannéthyle, par MM. Cahours et Riche (*Comptes rendus*, t. **36**, p. 1001).

1853. — Recherches sur un alcali dérivé de la pipérine, la pipéridine [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **38**, p. 76).

1854. — Note sur la capryliaque, base homologue de l'éthyliaque (*Comptes rendus*, t. **39**, p. 254).

1854. — Sur de nouveaux composés appartenant aux séries salicylique et phénique (*Comptes rendus*, t. **39**, p. 256).

1854. — Recherches sur de nouveaux radicaux organiques renfermant de l'arsenic, par MM. Cahours et Riche (*Comptes rendus*, t. **39** p. 541).

1856. — Recherches relatives à l'action du chlorure de cyanogène sur les bases ammoniacales, par MM. Cahours et Cloez (*Comptes rendus*, t. **38**, p. 384).

1856. — Recherches sur une nouvelle classe d'alcools, par MM. Cahours et A.-W. Hofmann (*Comptes rendus*, t. **42**, p. 217, et *Ann. Chim. Phys.*, sept. 1857).

1856. — Recherches sur les bases phosphorées, par MM. Cahours et Hofmann (*Comptes rendus*, t. **41**, p. 831, et t. **43**, p. 1092).

1857. — Recherches sur les acides amidés des acides monobasiques (*Comptes rendus*, t. **44**, p. 567).

1858. — Recherches sur les corps isomères [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **52**, p. 189].

1858. — Recherches sur les iodures des radicaux d'acides (*Comptes rendus*, t. **44**).

1858. — Nouvelles recherches sur les acides amidés [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **53**, p. 322].

1860-1861. — Recherches sur les radicaux organométalliques [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **58**, p. 5, et t. **62**, p. 257].

1863. — Recherches sur les dérivés pyrogénés de l'acide citrique [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **67**, p. 129].

1863. — Recherches sur les densités de vapeur anormales (*Comptes rendus*, t. **56**, p. 900).

1863. — Recherches sur la nature des gaz contenus dans les sucs des fruits (*Comptes rendus*, t. **58**, p. 495).

1864. — Recherches sur la respiration des fruits (*Comptes rendus*, t. **58**, p. 653).

1864. — Recherches sur la respiration des fleurs (*Comptes rendus*, t. 58, p. 1206).

1864. — Recherches sur les pétroles d'Amérique, par MM. Cahours et Pelouze [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 70, p. 5].

1864. — Recherches sur les corps isomères [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 72, p. 411].

1865. — Recherches sur les radicaux sulfurés (*Comptes rendus*, t. 60, p. 620 et 1147).

1866. — Recherches sur les densités de vapeur (*Comptes rendus*, t. 62, p. 14).

Sur l'action physiologique de la méthylaniline, de l'éthylaniline, de l'amylaniline, comparées à celle de l'aniline, par MM. Cahours et Jolyet (*Comptes rendus*, t. 66, p. 1131).

Sur l'action physiologique des iodures du méthylstrychnium et de l'éthylstrychnium, par MM. Cahours et Jolyet (*Comptes rendus*, t. 67, p. 904).

Note sur un travail de MM. Crum Brown et Fraser, relatif à l'action physiologique des sels de méthylstrychnium (*Comptes rendus*, t. 67, p. 1108).

Sur l'action physiologique de l'éthylconine et de l'iodure de diéthylconium comparée à celle de la conine, par MM. Cahours, Pélissard et Jolyet (*Comptes rendus*, t. 68, p. 149).

Recherches sur l'action physiologique des stannéthyles et stannméthyles, par MM. Cahours et Jolyet (*Comptes rendus*, t. 68, p. 1276).

Rapport sur les travaux de M. Houzeau, relatifs à l'ozone (*Comptes rendus*, t. 70, p. 369).

Recherches sur de nouveaux dérivés platiniques des bases phosphorées, par MM. Cahours et Gal (*Comptes rendus*, t. 70, p. 897).

Recherches sur de nouveaux dérivés de la triéthylphosphine, par MM. Cahours et Gal (*Comptes rendus*, t. 70, p. 1880).

Action des chlorures de platine, de palladium et d'or, sur les phosphines et les arsines, par MM. Cahours et Gal (*Comptes rendus*, t. 71, p. 208).

Sur de nouveaux composés résultant de l'union de l'acide cyanique et des différents éthers cyaniques avec les éthers des acides amidés de la série aromatique, par MM. Cahours et Gal (*Comptes rendus*, t. 71, p. 462).

Sur de nouveaux dérivés du propyle (*Comptes rendus*, t. 76, p. 133, 748 et 1383, et t. 77, p. 745).

Sur de nouveaux dérivés du butyle (*Comptes rendus*, t. **77**, p. 1403).

Recherches sur les sulfines (*Comptes rendus*, t. **80**, p. 1317).

Sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de la vapeur d'eau surchauffée, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **80**, p. 1568).

Sur les sulfines (*Comptes rendus*, t. **71**, p. 1163).

Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **83**, p. 688).

Recherches sur les eugénols substitués (*Comptes rendus*, t. **84**, p. 151 et 1195).

Recherches relatives à l'action de l'acide oxalique desséché sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **86**, p. 991).

Sur les iodures de stannpropyle (*Comptes rendus*, t. **88**, p. 725).

Sur un nouveau dérivé de la nicotine, par MM. Cahours et Étard (*Comptes rendus*, t. **88**, p. 999).

Sur les stannpropyles et les isostannpropyles, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **88**, p. 1112).

Sur les acides qui prennent naissance lorsqu'on distille les acides bruts provenant de la saponification des corps gras neutres dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **89**, p. 331).

Note sur les acides qui prennent naissance lorsqu'on redistille les acides gras bruts dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **90**, p. 156).

Sur de nouveaux dérivés de la nicotine, par MM. Cahours et Étard (*Comptes rendus*, t. **90**, p. 275 et 1315).

Sur un nouveau dérivé de la nicotine obtenu par l'action du sélénium sur cette substance, par MM. Cahours et Étard (*Comptes rendus*, t. **92**, p. 1079).

Sur la formation de deux acides dibasiques, les acides subérique et sébacique, dans la distillation des acides gras bruts au milieu d'un courant de vapeur d'eau surchauffée, par MM. Cahours et Demarçay (*Comptes rendus*, t. **94**, p. 610).

CONGRÈS DE NOMENCLATURE CHIMIQUE

(Genève 1892.)

Les règles de la nomenclature chimique établies à la fin du siècle dernier par Lavoisier et Guyton de Morveau ne s'appliquaient qu'aux composés simples formés par l'union d'un petit nombre d'éléments entre eux; elles n'étaient pas susceptibles d'être appliquées aux composés organiques, et de fait ceux-ci ont toujours reçu des noms spéciaux, même dans les cas les plus simples, tels que celui du cyanogène où cette nomenclature aurait pu leur être appliquée.

La notion de l'isomérie fondée sur la structure des corps nécessita une nomenclature spéciale; on considéra dans les composés organiques des groupes d'atomes, les *radicaux* qui permirent de rattacher les corps complexes à des corps plus simples ayant une constitution connue. Jusqu'à ces dernières années, on se contentait ainsi d'un nom mixte, rattachant le composé à dénommer à un corps plus simple, et indiquant les changements que ce dernier à subis par l'adjonction des radicaux qui l'ont modifié.

Ce procédé de dénomination des composés organiques offrait de nombreux inconvénients parmi lesquels nous ne relèverons que celui-ci : à un même corps pouvaient être attribués beaucoup de noms différents suivant qu'on le rattachait à tel ou tel corps fondamental; ainsi, pour prendre un exemple simple, l'acide tartrique $CO^2H\text{-}CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}CO^2H$ pouvait être dénommé : *acide dioxysuccinique*, *acide oxymalique*, *acide glycoldicarbonique*, etc., suivant le noyau que l'on y considérait; inversement les noms ainsi formés n'étaient pas suffisants pour distinguer les divers isomères.

Frappée de ces inconvénients, la commission d'organisation du congrès de chimie de Paris en 1889 crut devoir mettre à son ordre du jour « l'*étude des réformes à apporter à la nomenclature en chimie organique* ». Le congrès discuta quelques points de ces réformes, mais il s'aperçut bientôt que l'on ne pouvait faire œuvre

utile qu'au moyen d'une nomenclature rationnelle fondée uniquement sur la constitution des corps, et assignant à chacun d'eux un nom unique. C'était là une œuvre considérable et qui demandait beaucoup de temps et d'efforts pour être menée à bien; aussi le congrès en se séparant, constitua une commission permanente chargée de discuter les bases de la nouvelle nomenclature et de préparer un rapport qui devait de nouveau être soumis aux délibérations du congrès.

Après deux années d'études, après avoir imprimé puis modifié à plusieurs reprises les rapports qu'elle présentait, la commission crut son œuvre assez avancée et provoqua la réunion du congrès qui eut lieu à Genève au mois d'avril 1892. Dans les huit séances qui y eurent lieu, on put adopter les bases de la nouvelle nomenclature qui sont indiquées dans les soixante-deux paragraphes que nous reproduisons plus bas. Toutefois l'œuvre n'est pas encore complète; on n'a pu encore adopter la nomenclature des corps à fonctions multiples, ni des noyaux renfermant des corps autres que le carbone; mais ces questions accessoires, actuellement à l'étude, découleront fatalement des règles adoptées jusqu'à présent. Ces questions ainsi réservées seront soumises à la discussion dans une prochaine réunion du congrès.

Résolutions prises par la commission internationale pour la réforme de la nomenclature chimique (réunie à Genève du 19 au 22 avril 1892).

1. A côté des procédés habituels de nomenclature, il sera établi pour chaque composé organique un nom *officiel* permettant de le retrouver sous une rubrique unique dans les tables et dictionnaires.

La Commission exprime le vœu que les auteurs prennent l'habitude de mentionner dans leurs mémoires, entre parenthèses, le nom officiel à côté du nom choisi par eux.

2. On décide de ne s'occuper, pour le moment, que de la nomenclature des composés de constitution connue, et de remettre à plus tard la question des corps de constitution inconnue.

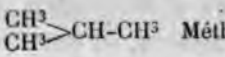
I. — *Hydrocarbures*

3. La désinence *-ane* est adoptée pour tous les hydrocarbures saturés.

4. Les noms actuels des quatre premiers hydrocarbures normaux saturés (*méthane*, *éthane*, *propane*, *butane*) sont conservés;

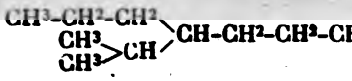
on emploiera les noms tirés des nombres grecs pour ceux qui ont plus de quatre atomes de carbone.

5. Les hydrocarbures à chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des hydrocarbures normaux, et on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on puisse établir dans leur formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales.



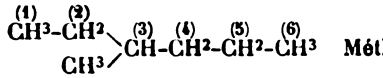
Méthylpropane.

6. Lorsqu'un radical hydrocarboné est introduit dans une chaîne latérale, on emploiera *métho-*, *étho-*, etc., au lieu de *méthyl-*, *éthyl-*, préfixes réservés pour les cas où la substitution se fait dans la chaîne principale.

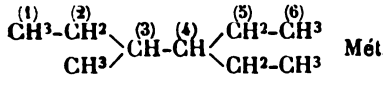


Méthoéthylheptane.

7. La position des chaînes latérales sera désignée par des chiffres indiquant auquel des atomes de carbone de la chaîne principale elles sont attachées. Le numérotage partira de l'extrémité de la chaîne principale la plus rapprochée d'une chaîne latérale. Dans le cas où les deux chaînes latérales les plus voisines des extrémités seraient placées symétriquement, la plus simple décidera du choix.

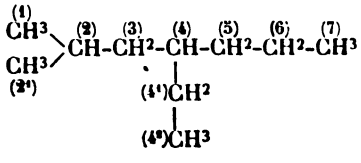


Méthyle-3-hexane.



Méthyle -3-éthyle -4-hexane.

8. Les atomes de carbone d'une chaîne latérale seront désignés par le même chiffre que l'atome de carbone auquel la chaîne est attachée. Ils porteront un indice qui fixera leur rang dans la chaîne latérale en partant du point d'attache.



9. Dans le cas de deux chaînes latérales attachées au même atome de carbone, l'ordre dans lequel ces chaînes seront énoncées

correspondra à leur ordre de complication, et les indices de la plus simple seront accentués.

10. Le même mode de numérotage est adopté pour les chaînes latérales reliées à des chaînes fermées.

11. Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison *-ane* de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison *-ène*; s'il y a deux doubles liaisons, on terminera en *-diène*, s'il y en a trois en *-triène*, etc.

$CH^2=CH^2$ Éthène.
$CH^2=C=CH^2$ Propadiène.

12. Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront pareillement en *-ine*, *-diine*, *-triine*.

$CH\equiv CH$ Éthine.
$CH\equiv C-CH^2-CH^2-C\equiv CH$ Hexadiine.

13. S'il y a simultanément des doubles et triples liaisons, on emploiera les désinences *-énine*, *-diénine*, etc.

14. Les hydrocarbures non saturés seront numérotés comme les hydrocarbures saturés correspondants. Dans le cas d'ambiguïté ou d'absence de chaîne latérale, on placera le n° 1 au carbone terminal le plus rapproché de la liaison de l'ordre le plus élevé.

$$\overset{(1)}{CH^3}\!\!\begin{array}{l}\diagdown\\\diagup\end{array}\!\!\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH^2}-\overset{(4)}{CH}=\overset{(5)}{CH^2}$$

$$\overset{(1)}{CH}\equiv\overset{(2)}{C}-\overset{(3)}{CH^2}-\overset{(4)}{CH}=\overset{(5)}{CH^2}$$

15. Si cela est nécessaire, la place de la double ou triple liaison sera indiquée par le numéro du premier atome de carbone sur lequel elle s'appuie.

$CH^2=CH-CH^2-CH^3$ Butène 1.
$CH^3-CH=CH-CH^3$ Butène 2.

16. Les hydrocarbures saturés à chaîne fermée prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants de la série grasse précédés du préfixe *cyclo-* (cyclohexane pour hexaméthylène).

19. Le numérotage des hydrocarbures est conservé pour tous leurs produits de substitution.

II. — *Fonctions*

18. On donnera aux *alcools* et *phénols* le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe *-ol* (méthanol, penténol).

19. Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera, entre le nom de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe, une des particules *di*, *tri*, *tétra*, indiquant l'atomicité (propane-triol pour glycérine, hexane-hexol pour mannite).

20. Le nom de *mercaptan* est abandonné et cette fonction exprimée par le suffixe *-thiol* (éthane-thiol).

21. Les éthers-oxydes seront désignés par les noms des hydrocarbures qui les composent, reliés par la particule *-oxy-* (décision provisoire).

C^5H^{11}-O-C^2H^5 Pentane-oxy-éthane.
C^6H^5-O-CH^3 Benzène-oxy-méthane.

22. Les sulfures seront désignés de même par la syllabe *-thio-*, les disulfures par *-dithio-*, les sulfones par *-sulfone-* (décision provisoire).

C^6H^5-S-C^6H^5 Benzène-thio-éthane.
C^6H^5-S-S-C^6H^5 Benzène-dithio-benzène.
C^6H^5-SO^2-C^6H^5 Benzène-sulfone-benzène.

23. Les *aldéhydes* seront caractérisées par le suffixe *-al*, ajouté au nom de l'hydrocarbure dont elles dérivent : les aldéhydes sulfurées par le suffixe *-thial*.

HCOH Méthanal.
CH^3-CSH Éthane-thial.

24. Les *cétones* recevront la désinence *-one*.

CH^3-CO-CH^3 Propanone.
CH^3-CO-CH^2-CH^2-CH^3 Pentanone 2.

Les dicétones, tricétones, thiocétones seront désignées par les suffixes *-dione*, *-trione*, *-thione*.

25. La nomenclature actuelle des *quinones* est conservée.

26. Le nom des *acides* monobasiques de la série grasse est tiré de celui de l'hydrocarbure correspondant suivi du suffixe *-oïque*, On désignera de même les acides polybasiques par les terminaisons *-dioïque*, *-trioïque*, *-tétroïque*.

CH^3-CO^2H Acide éthanoïque.
CO^2H-CH^2-CH^2-CO^2H Acide butane-dioïque.

27. Dans les acides de la série grasse, le carboxyle sera considéré comme faisant partie intégrante du squelette de carbone.

28. Les acides dans lesquels un ou deux atomes de soufre

remplacent autant d'atomes d'oxygène du carboxyle seront dénommés comme suit : le soufre simplement lié à l'atome de carbone sera désigné par *thiol ;* si la liaison est double, on emploiera la particule *-thione-*.

CH^3-CO-SH Acide éthane-thiolique.
CH^3-CS-OH Acide éthane-thionique.
CH^3-CS-SH Acide éthane-thione-thiolique.

29. Dans les acides monobasiques dont le squelette de carbone correspond à une chaîne normale ou symétrique, le carbone du carboxyle porte le n° 1. Dans les autres cas, on conserve le numérotage de l'hydrocarbure correspondant.

$$\overset{(4)}{C}H^3-\overset{(3)}{C}H^2-\overset{(2)}{C}H^2-\overset{(1)}{C}O^2H$$

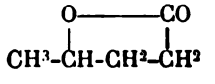
$$\overset{(1)}{C}H^2=\overset{(2)}{C}H-\overset{(3)}{C}H^2-\overset{(4)}{C}O^2H$$

$$\begin{matrix} \overset{(1)}{C}H^3 \\ CH^3 \\ {\scriptstyle (3')} \end{matrix}\!\!>\!\overset{(2)}{C}H-\overset{(3)}{C}H^2-\overset{(4)}{C}O^2H$$

30. On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers composés.

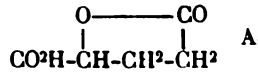
31. Les anhydrides d'acides conservent leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants (anhydride éthanoïque).

32. Les lactones seront désignées par le suffixe *-olide*. La position occupée, dans la chaîne principale, par l'oxygène alcoolique par rapport au carbonyle, pourra être exprimée par les lettres grecques α, β, γ, δ, à côté du numérotage habituel.



Pentanolide 1, 4
ou γ-Pentanolide 1, 4.

Les acides lactoniques dérivant d'acides bibasiques seront nommés comme les lactones dont ils dérivent, en ajoutant le suffixe *-oïque*.

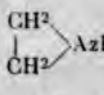


Acide pentanolidoïque 1, 4.

33. *Amines.* — Pas de changement pour les ammoniaques composées (éthylamine, éthylméthylamine, éthène-diamine). Lorsque le groupe AzH^2 sera considéré comme groupe substituant, il sera exprimé par le préfixe *amino-*.

AzH^2-CH^2-CO^2H Acide aminoéthanoïque.

Les corps où le groupe bivalent AzH ferme une chaine composée de radicaux positifs, seront appelés *-imines.*



Éthène-imine.

La Commission propose de nommer le groupe AzH^2 *amigène*, et le groupe AzH *imigène.*

34. La nomenclature en usage pour les phosphines, arsines, stibines, sulfines, est conservée.

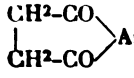
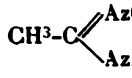
35. Les composés dérivant de l'*hydroxylamine* par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle, seront désignés par le suffixe *-hydroxylamine.*

C^2H^5-O-AzH^2 **Éthylhydroxylamine.**

Les oximes seront dénommées en ajoutant le suffixe *-oxime* au nom de l'hydrocarbure correspondant.

CH^3-CH^2-CH^2-CH=AzOH **Butanoxime 1.**
CH^3-CH^2-C(AzOH)-CH^3 **Butanoxime 2.**

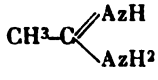
36. Les noms d'*amides*, *imides*, *amidoximes*, sont conservés.

CH^3-CO-AzH^2	**Éthanamide.**
AzH^2-CO-CH^2-CH^2-CO-AzH^2	**Butane-diamide.**
AzH^2-CO-CH^2-CH^2-CO^2H	**Acide butane-amidoïque.**
	**Butanimide.**
	**Éthanamidoxime.**

37. Le terme générique *urée* est conservé. On l'emploiera comme suffixe pour les dérivés alcooliques de l'urée, tandis que les dérivés par substitution acide seront les *uréides.*

Les corps dérivant de deux molécules d'urée seront désignés par les suffixes *diurée*, *diuréide.* Les uréides acides prendront le nom d'*acides uréiques.* On rejettera les désinences uramique et urique.

38. *Amidines.* — Ce suffixe est conservé.

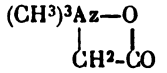


Éthanamidine.

39. Le terme générique *guanidine* est conservé, mais différentes

guanidines seront nommées comme dérivés substitués de la diamidocarbo-imidine.

40. *Bétaïne.* — Suffixe *-taïne.*


Éthanoyltriméthyltaïne.

41. *Nitriles.* — Pour les dérivés de la série grasse, où le groupe CAz fait partie de la chaîne principale, on fera suivre le nom de l'hydrocarbure du suffixe *-nitrile.*

CH^3-CAz Éthane-nitrile.

La question est laissée en suspens pour le cas où ce groupe fait partie d'une chaîne latérale.

Dans la série aromatique, on adopte le préfixe *cyano-*.

C^6H^5-CAz Cyanobenzène.

42. *Carbylamines.* — La nomenclature est conservée.

43. *Éthers isocyaniques.* — Suffixe *-carbonimide.*

$CO=Az-C^2H^5$ Éthylcarbonimide.
$CS=Az-C^2H^5$ Éthylthione-carbonimide.

44. *Cyanates.* — Ce nom est réservé aux éthers véritables qui, par saponification, fournissent l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanate par celui de *thiocyanate.*

45. *Dérivés nitrés.* — Rien à changer à la nomenclature actuelle.

46. *Dérivés azoïques.* — Les dénominations *azo, diazo, hydrazo, azoxy*, sont conservées, mais le mode d'énonciation de ces composés est modifié comme suit :

C^6H^5-Az^2Cl	Chlorure de diazobenzène.
C^6H^5-Az^2-C^6H^5	Benzène-azo-benzène
C^6H^5-Az^2-C^6H^4-Az^2-C^6H^5	Benzène-azo-benzène-azo-benzène.

47. Les *hydrazines* symétriques sont considérées comme dérivés hydrazoïques et dénommées comme tels. Les hydrazines asymétriques sont désignées par les noms des radicaux qu'elles renferment, suivis du suffixe *-hydrazine.*

C^6H^5-AzH-AzH-CH^3	Benzène-hydrazo-méthane.
$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>Az$-$AzH^2$	Phénylméthylhydrazine.
CH^3-C^6H^4-AzH-AzH^2	Méthophénylhydrazine.

48. Le nom des *hydrazones* est formé en remplaçant la terminaison *-al* ou *-one* des aldéhydes et des cétones par le suffixe *-hydrazone*.

CH^3-CH^2-CH=Az-AzH-C^6H^5	Propanhydrazone 1.
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$>C=Az-AzH-$C^6H^5$	Propanhydrazone 2.

Le terme d'*osazone* est remplacé par celui de *dihydrazone*.

49. Une discussion plus approfondie sur la nomenclature des composés à *fonction complexe* est ajournée, et l'étude de cette question est renvoyée à la Commission internationale pour qu'elle prépare sur ce point un projet qui sera soumis à un prochain Congrès. La Commission devra chercher à concilier les exigences de la nomenclature parlée avec celles d'une terminologie applicable aux dictionnaires.

III. — *Radicaux*.

50. Les noms des radicaux monovalents dérivant des hydrocarbures par élimination d'un atome d'hydrogène sont terminés en *-yle*. Cette désinence remplace la terminaison *-ane* pour les radicaux des hydrocarbures saturés ; elle est ajoutée au nom complet de l'hydrocarbure lorsque celui-ci n'est pas saturé.

CH^3-CH^3-	Éthyle.
CH^2=CH-	Éthényle.
CH≡C-	Éthinyle.

51. Les radicaux à fonction alcoolique, c'est-à-dire ceux qui dérivent des alcools par enlèvement d'un atome d'hydrogène uni directement au carbone, sont nommés en ajoutant *-ol* au radical de l'hydrocarbure correspondant.

-CH^2-CH^2OH	Éthylol.
-CH=CHOH	Éthénylol.

52. Les radicaux des aldéhydes sont nommés comme ceux des alcools en remplaçant *-ol* par *-al*.

-CH^2-COH	Éthylal.

53. Les radicaux des acides qui ont conservé la fonction acide, c'est-à-dire qui dérivent de l'acide correspondant par élimination

d'un atome d'hydrogène lié au carbone, sont dénommés de même en remplaçant *-ol* par *-oïque*.

$-CH^2-COOH$ Éthyloïque.

Ceux, au contraire, qui dérivent de l'acide par enlèvement de l'oxhydrile carboxylique, sont dénommés en transformant la terminaison *-oïque* de l'acide par *-oyle*.

CH^3-CO- Éthanoyle.

54. Lorsque deux radicaux sont unis au même atome, le plus compliqué est énoncé le premier (phényléthylhydrazino, pentylméthylamine).

IV. — *Série aromatique.*

55. Dans les dérivés aromatiques et dans tous les corps renfermant une chaîne fermée, toutes les chaînes latérales seront considérées comme des groupes substituants.

C^6H^5-CHO	Benzène-méthylal.
$C^6H^5-CH^2-CH^2OH$	Benzène-éthylol.
$C^6H^5-CO^2H$	Acide benzène-carbonique (ou -carboxylique).
$C^5H^3Az(CO^2H)^2$	Acide pyridine-dicarbonique (ou -dicarboxylique).

(les exigences de la langue décideront du choix entre ces deux dernières expressions).

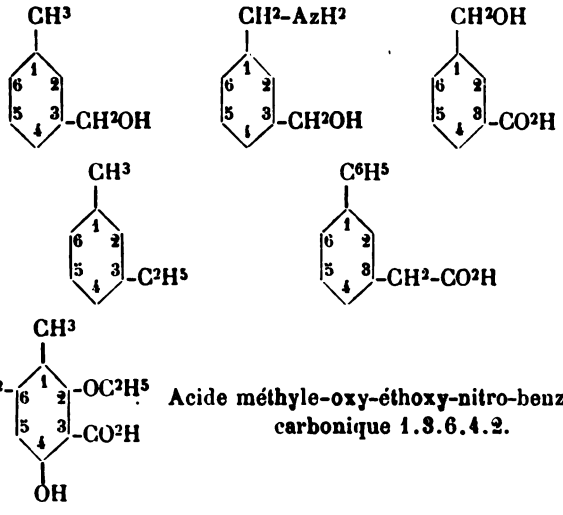
56. Les atomes de carbone du noyau benzénique, et les chaînes latérales qui s'y rattachent, sont numérotés de 1 à 6.

57. Dans un dérivé polysubstitué du benzène, on attribuera l'indice 1 au groupe substituant dans lequel l'atome lié directement au noyau a le poids atomique le moins élevé.

58. La place 1 étant ainsi fixée, on énoncera successivement les indices des groupes en suivant l'ordre des poids croissants des atomes directement liés au noyau. En cas d'identité de deux atomes liés au noyau, on considérera les autres atomes du groupe en les classant suivant l'ordre des poids atomiques.

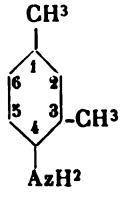
Dans le cas où il existe plusieurs chaînes latérales, on placera en première ligne celles qui ne renferment qu'un seul atome de carbone. Pour classer ces chaînes entre elles, on considérera si elles dérivent du groupe CH^3 par remplacement de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, et, dans chacune de ces catégories, la modification qui entraînera le moindre accroissement du poids moléculaire

passera la première ; les chaînes à plusieurs atomes de carbone seront classées entre elles d'une manière analogue.



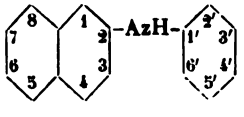
Acide méthyle-oxy-éthoxy-nitro-benzène-carbonique 1.3.6.4.2.

59. Quand le même groupe substituant se répétera plusieurs fois, on adoptera, pour lui attribuer l'indice 1, celui qui donnera au groupe d'espèce différente énoncé ensuite l'indice le moins élevé.



Aminodiméthylbenzène 1.3.4.

60. Lorsque deux noyaux benzéniques seront liés directement ou indirectement, les indices du noyau énoncé le dernier seront accentués.



Naphtylphénylamine 2, 1'.

61. La discussion sur la nomenclature des corps renfermant des chaînes fermées non saturées est ajournée jusqu'au moment où la publication des idées de M. Armstrong sur ce sujet aura permis à la Commission de les comparer avec les propositions de M. Bouveault.

62. La Commission invite les rédacteurs des grands journaux chimiques à s'entendre sur l'application des principes qu'elle a adoptés.

Membres de la Commission présents au Congrès :

MM. Armstrong (Londres), Arnaud (Paris), von Baeyer (Munich), Barbier (Lyon), Béhal (Paris), L. Bouveault (Paris), Cannizzaro (Rome), Cazeneuve (Lyon), A. Combes (Paris), Cossa (Turin), Delacre (Gand), Fileti (Turin), Émile Fischer (Würzbourg), Franchimont (Leide), C. Friedel (Paris), Gladstone (Londres), Græbe (Genève), Guye (Genève), Haller (Nancy), M. Hanriot (Paris), Hantzsch (Zurich), Istrati (Bucarest), Le Bel (Paris), Lieben (Vienne), Maquenne (Paris), von Meyer (Leipzig), Monnier (Genève), Nietzki (Bâle), Noelting (Mulhouse), Paterno (Palerme), Aimé Pictet (Genève), Ramsay (Londres), Skraup (Graz), Tiemann (Berlin).

Membres de la Commission qui se sont excusés de ne pouvoir assister au Congrès :

MM. Athanasesco (Bucarest), Balbiano (Rome), Bauer (Vienne), Beilstein (Saint-Pétersbourg), Bonkowski-Bey (Constantinople), Calderon (Madrid), Ciamician (Bologne), Cleve (Upsala), Crookes (Londres), Dewar (Cambridge), van Dorp (Amsterdam), Ferreira de Silva (Porto), Frankland (Londres), A. Gautier (Paris), Goldschmiedt (Prague), E. Grimaux (Paris), Henry (Louvain), A.-W. v. Hofmann (Berlin), Hoogewerff (Delft), Ladenburg (Breslau), Liebermann (Berlin), Lippmann (Vienne), Lobry de Bruyn (Amsterdam), Lourenço (Lisbonne), Menschutkin (Saint-Pétersbourg), Mendelejeff (Saint-Pétersbourg), V. Meyer (Heidelberg), Ostwald (Leipzig), Piccard (Bâle), Pinner (Berlin), Raoult (Grenoble), Remsen (Baltimore), Roscoe (Manchester), Schutzenberger (Paris), Thorpe (Londres), Volhard (Halle), Witt (Berlin).

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU

POUR L'ANNÉE 1892.

Président :

M. A. LEBEL

Vice-Présidents :

MM. ADRIAN.
A. COMBES

MM. EXPERT-BESANÇON.
ARNAUD.

Secrétaires :

MM. HANRIOT.
VERNEUIL.

Vice-Secrétaires :

MM. LINDET.
L. BOUVEAULT.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. Ch. CLOEZ.

Membres du Conseil :

MM. FRIEDEL.
SCHUTZENBERGER.
BERTHELOT.
BEHAL.
GRIMAUX.
WYROUBOFF.

MM. MAQUENNE.
ADAM.
A. GAUTIER.
LAUTH.
SUILLISOT.
CAZENEUVE.

Membres du Conseil non résidants :

MM. RAOULT. OESCHNER DE CONINCK, CAZENEUVE

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS (1).

(1892)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES DONATEURS (2)

Date de l'admission.		
1868.	**Silva** (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1889.	**Alvergniat**, 10, rue de la Sorbonne	1 part.
1880.	**Armet-de-Lisle**, manufacturier, 18, rue Malher	1 —
1880.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, place des Vosges, 9.	—
1880.	**Compagnie des chemins de fer du Midi**, 54, boulevard Haussmann	2 parts.
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud	--
1880.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 18, rue Bergère	1 part.
1880.	**Compagnie des salins du Midi**, 84, rue de la Victoire . .	—
1880.	**Dalsace**, manufacturier, 6, rue Rougemont	—
1880.	**Desmazures**, manufacturier, 47, rue de Berlin	—
1880.	**Dollfus** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	—
1880.	**Eichthal** (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins. . . .	—
1887.	**Fontaine**, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	—
1880.	**Gibert**, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher. . .	—
1880.	**Grenet**, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis. . .	-
1880.	**Guimet**, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône). .	—
1880.	**Gunzburg** (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt	—

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du* BULLETIN *des changements survenus dans les adresses.* (Affranchir.)

(2) Sont membres donateurs de la Société chimique, toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.

Date de l'admission.		
1880.	**Gunzburg** (baron Ury de), 7, rue de Tilsitt.	1 part.
1880.	**Hachette**, libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain. .	—
1881.	**Hentsch, Lutscher et C^ie^**, banquiers, 20, rue Le Peletier.	—
1892.	**Holtzer** (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, Paris. . .	1 part.
1880.	**Kuhlmann** (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord), (décédé).	—
1880.	**Masson** (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.	—
1880.	**Menier**, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé).	5 parts
1880.	**Pechiney** et C^ie^, manufacturiers à Salindres (Gard) . . .	1 part.
1880.	**Poirrier**, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5 parts.
1887.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1 part.
1881.	**Rigaut et Chapoteau**, 8, rue Vivienne.	—
1881.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	—
1880.	**Solvay et C^ie^**, manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	—
1875.	**Suilliot** (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . .	—

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873.	**Ador** (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881.	**André** (Gustave), 9, rue Coëtlogon, Paris.
1883.	**Arata** (le D^r^ Pedro N.), director de la officina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1860.	**Armand**, aux soins de M. Gauthier, de Moscou, chez M. Mellier, Paris.
1884.	**Arth** (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887.	**Aubergier**, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1860.	**Bardy**, 9, rue Cambon, Paris.
1863.	**Baubigny**, 1, rue Legoff, Paris.
1863.	**Beckers**, à Tuttschin (Podolie).
1886.	**Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1866.	**Bolton** (Carrington), University Club, New-York City, U. S. A.
1859.	**Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1874.	**Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868.	**Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879.	**Bourgeois** (Léon), répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, rue Cardinal-Lemoine, Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date de l'admission.	
1867.	**Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle, Paris.
1858.	**Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.
1873.	**Chandler** (C.-F.), Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873.	**Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881.	**Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1878.	**Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871.	**Coppet** (de), 41, boulevard Dubouchage, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880.	**Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873.	**Demarçay** (E.), 75, rue de Courcelles, Paris.
1864.	**Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867.	**Dupré** (Anatole), 23, quai Saint-Michel, Paris.
1879.	**Fauconnier** (Ad.), 36, boulevard des Invalides, Paris.
1859.	**Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862.	**Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 11 quai Conti, Paris.
1880.	**Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890.	**Genth**, professeur à l'Université de Philadelphie.
1884.	**Gernez** (D.), 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873.	**Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamont (Loire).
1879.	**Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1883.	**Godefroy** (l'abbé), 175, rue de Vaugirard, Paris.
1876.	**Gorgeu** (Alex.), 11, rue Guénégaud, Paris.
1881.	**Grison** (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
1883.	**Gramont** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877.	**Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois.
1876.	**Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et Cie, à Thann (Alsace).
1878.	**Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
1879.	**Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879.	**Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1862.	**Guignet**, chargé de cours au Muséum d'histoire naturelle, 42, avenue des Gobelins, Paris.
1859.	**Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1876.	**Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1873.	**Hanriot** (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine,
1877.	**Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris. secrétaire général de la Société, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1862.	**Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1881.	**Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (U. S. A.).

Date de l'admission.

1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles, Paris.

1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).

1869. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.

1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.

1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.

1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.

1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).

1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, Paris.

1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).

1864. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.

1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Paris.

1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.

1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).

1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).

1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.)

1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.

1872. **Pabst** (Albert), 9, rue de Pontoise, Paris.

1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.

1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, a Gand (Belgique).

1878. **Rémont** (Albert), villa Bellevue, à Puteaux (Seine).

1889. **Richards**, office internal Revanne Tradsury, department Washington (D. C. U. S. A.).

1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.

1859. **Rigout** (A.), docteur en médecine, préparateur à l'École des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.

1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 *bis*, rue de Rennes, Paris.

1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.

1864. **Roussille**, 40, rue Truffaut, Paris.

1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie a la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).

1863. **Salet** (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.

1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).

1864. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.

1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.

1860. **Tutschew**, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).

1858. **Vée**, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.

Date de l'admission.

1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
1868. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, 82, boulevard Montparnasse, Paris.
1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDANTS

1891. **Ackermann**, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
1886. **Adet** (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.
1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
1883. **Allain Lecanu**, 36, quai de Béthune, Paris.
1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 45, rue Saint-Sébastien, Paris.
1886. **Arnaud**, professeur au Muséum, 57, rue Cuvier, Paris.
1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
1888. **Auger** (V.), 19, rue Linné, Paris.
1884. **Bailhache**, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).
1888. **Bardot** (Ch.), ingénieur des Arts et Manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
1886. **Barruel** (Paul Numa) fils, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
1881. **Béchamp**, 2, rue Racine, Paris, et 10, rue Jeanne-Hachette, au Havre (Seine-Inférieure).
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
1886. **Béhal** (A.), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi, Paris.
1888. **Bellenger**, 2, rue Albouy, Paris.
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
1890. **Berlioz** (Dr), pharmacien, rue de la Vrillière, 2, Paris.
1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire (Paris).
1874. **Bidet**, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
1886. **Bigot**, École des mines (laboratoire de M. Friedel), 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1892. **Blondel**, 5, rue Leverrier, Paris.
1888. **Blot**, 63, rue Beaumarchais, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
1888. **Bockairy** (M.), chimiste, Paris.
1886. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
1889. **Bolloré-Sœhnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.

Date de l'admission.	
1888.	**Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
1859.	**Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
1888.	**Boullier**, pharmacien, 135 *bis*, boulevard Montparnasse, Paris.
1889.	**Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
1889.	**Bourgeois** jeune et C^ie^, boulevard d'Alfort, à Ivry-sur-Seine.
1888.	**Boutin** (Henri de).
1885.	**Bouveault** (L.), 9, rue Berthollet, Paris.
1888.	**Braille**, pharmacien, 35, rue de Lyon, Paris.
1877.	**Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1888.	**Breton**, ingénieur chimiste, 239, rue des Pyrénées, Paris.
1892.	**Brochet**, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie, 16, rue Clerc, Paris.
1889.	**Brun** (Étienne), 13 *bis*, rue Berthollet, Paris.
1886.	**Bullier** (L.), 8, rue Nouvelle, près le boulevard Raspail, Paris.
1882.	**Burcker** (E.), 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1892.	**Bureau** (Joseph), 24, quai de Béthune, Paris.
1888.	**Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1892.	**Cahen**, à l'Hôtel des Invalides, Paris.
1890.	**Cambier**, 53, avenue des Ternes (Paris).
1888.	**Carez** (Henri), 21, rue Pigalle, Paris.
1873.	**Carnot**, ingénieur des mines, membre du Conseil de la Société, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1883.	**Chabrié** (Pierre-Camille), 9, avenue de Saxe, Paris.
1881.	**Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 14, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1891.	**Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon.
1888.	**Charpentier**, ingénieur essayeur, à la Monnaie, 11, quai Conti, Paris.
1892.	**Charpin** (de), 53, avenue Montaigne, Paris.
1890.	**Charpy**, professeur à l'École Monge, 9, rue Blainville, Paris.
1888.	**Chassevant** (Allyre), 8, rue Dauphine, Paris.
1888.	**Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien, à l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1880.	**Chautard** (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres, Paris-Vaugirard.
1885.	**Chenel** (Louis), chimiste, 25, faubourg-du-Temple, Paris.
1889.	**Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1883.	**Christofle**, 56, rue de Bondy, Paris.
1883.	**Claudon** (Edouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard Raspail, Paris.
1858.	**Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889.	**Clermont** (Arthur), 10, rue de l'Abbaye, Paris.
1890.	**Coirre**, pharmacien, 79, rue du Cherche-Midi.
1879.	**Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 95, boulevard Saint-Michel, Paris.
1888.	**Comar** (Léon), 82, rue de Rennes, Paris.
1883.	**Combes** (Alphonse), docteur es sciences physiques, 14, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1896.	**Combes** (Charles), 119 *bis*, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1896.	**Commerlin** (Ed.), 140, boulevard Pereire, Paris.
1886.	**Cousin** (Paul), 83, rue Malesherbes, Paris.

Date de l'admission.

1883. **Daguin**, 44, rue Château-Landon, Paris.
1888. **Dalmas** (de), 26, rue de Berry, Paris.
1891. **Dardanne**, pharmacien, 37, rue Lapérouse.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1884. **Defresne**, fabricant de produits chimiques, 56, rue de la Verrerie, Paris.
1888. **Dehaynin** Félix), 244, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 66, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1891. **Delano** (Manuel), 12, rue Lagrange, Paris.
1885. **Delaurier**, électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1888. **Delizy** fils, 95, rue de Paris, à Pantin.
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, a Levallois-Perret.
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. **Depouilly** (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.
1891. **Desesquelle**, interne à Lariboisière, 72, boulevard de Port-Royal, Paris.
1891. **Desgrez**, interne à l'hôpital du Midi.
1888. **Deutsch** (H.), 5, rue de Lincoln, Paris.
1884. **Didier**, Dr ès sciences, 8, rue Gay-Lussac, Paris.
1878. **Dietz** (Henri), 27, rue de Sévigné, Paris.
1888. **Dirwell**, chimiste à l'École des mines, 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1888. **Ditte**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1885. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1889. **Dubosc** frères et **Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1889. **Duperron**, pharmacien, 3 *ter*, rue des Rosiers, Paris.
1892. **Dupont** (Justin), 29, rue Durantin, Paris.
1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
1883. **Ehrmann** (Edouard), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1888. **Eliacheff** (Mme Pauline), 27, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 50, rue d'Assas, Paris.
1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 47, rue Claude-Bernard, Paris.
1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1885. **Famel** (Pierre), chimiste au Laboratoire municipal, 86, rue de la Réunion, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 25, rue Dutot (Institut Pasteur), Paris.
1882. **Fèvre** (Albert), chimiste, 125, avenue Saint-Germain, à Puteaux (Seine).
1880. **Fièvet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1888. **Finot**, chimiste de la Borax Company, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise.)
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 111, boulevard du Port-Royal, Paris.

Date de l'admission.	
1885.	**Foulieron**, ingénieur civil, 73, boulevard de Strasbourg, Paris.
1889.	**Franche** (C.), 6, rue Bailleul, Paris.
1860.	**Fremy**, membre de l'Institut, 38, rue Cuvier, Paris.
1892.	**Freundler**, 44, rue Madame, Paris.
1890.	**Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 26, rue des Écoles, Paris.
1867.	**Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1890.	**Garnier**, pharmacien, 38, rue Rochechouard, Paris.
1890.	**Garros** (Félix), 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris.
1891.	**Gasselin**, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine.
1888.	**Gatine** (G.), 23, rue des Rosiers, Paris.
1868.	**Gautier** (Arm.), membre de l'Académie de médecine, 10, rue de Varenne, Paris.
1883.	**Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1887.	**Genvresse**, 83 *bis*, rue Notre-Dame-des-Champs.
1891.	**Georgeot**, 8, rue Poulletier, Paris.
1890.	**Gibier** (H.).
1888.	**Gillet** (Albert), 101, rue d'Aboukir, Paris.
1888.	**Gillet** (E.), 4, rue Payenne, Paris.
1858.	**Girard** (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1891.	**Girard** (Alexandre), 100, rue Saint-Lazare.
1884.	**Giraud**, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
1891.	**Glaise**, pharmacien à l'Hôtel-Dieu, Paris.
1887.	**Greder** (Léon), 47, rue Jouffroy, Paris.
1869.	**Grimaux** (Ed.), professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888.	**Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1874.	**Gundelach** (Ch.), 16, rue Saint-Pétersbourg.
1891.	**Guerbet**, pharmacien en chef à l'hôpital Bichat.
1890.	**Guye** (Philippe), 19, rue de Tournon, Paris.
1887.	**Hallopeau**, 124, boulevard Magenta, Paris.
1888.	**Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1864.	**Hautefeuille**, professeur à la Sorbonne, 5, rue Michelet, Paris.
1887.	**Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874.	**Herran**, 27, rue Descamps, Paris.
1868.	**Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1886.	**Hubon**, inspecteur au chemin de fer de l'Est, Paris.
1892.	**Jablin Gonnet**, 10, rue Guersant, Paris-Ternes.
1869.	**Jannettaz**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891.	**Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 42, rue Monge, Paris.
1880.	**Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1862.	**Jean** (Ferd.), 60, rue Lepic, Paris.
1867.	**Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1876.	**Joly**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 72 rue Claude-Bernard et 45, rue d'Ulm, Paris.

Date de l'admission.

1888. **Joulie**, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
1888. **Jourdain**, manufacturier, place Jeanne d'Arc.
1888. **Lachaud**, 2, rue des Carrières, à Charenton.
1880. **Lacroix** (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès science, 2, square du Roule, Paris.
1884. **Laffont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, Paris.
1883. **Lafon** (Phil.), 7, rue des Saints-Pères, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1887. **Langlais**, 82, boulevard Saint-Michel, Paris.
1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès sciences, 7, rue Michelet.
1891. **Lapreste** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1886. **Lefèvre**, préparateur à l'École polytechnique, 140, avenue de Villiers, Paris.
1888. **Lefèvre** (Camille), interne en pharmacie, à l'hôpital Cochin, 64, boulevard de Port-Royal, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien à l'hôpital Beaujon, Paris.
1864. **Lemoine**, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail.
1889. **Leroy** (Vve), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lesieux** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1889. **Lespiau**, agrégé de l'Université, 17, rue Claude-Bernard, Paris.
1888. **Levainville**, 16, rue du Parc-Royal, Paris.
1888. **Lewy d'Abartiague** (Willy), ingénieur civil, 15, rue Portalis, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 25, rue Vanneau, Paris.
1888. **Ligneris** (comte des), 240, rue de Rivoli, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Linebarger**, 3, rue Michelet, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 4, avenue du Trocadéro, Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1887. **Lorin**, 5, place des Vosges, Paris.
1883. **Louguinine**, 4, rue Mesnil, Paris.
1859. **Luynes** (Victor de), 16, rue de Babylone, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1888. **Maillard**, 14, avenue des Gobelins, Paris.

Date de l'admission.

1873. **Mallard** (E.), inspecteur général des mines, professeur à l'École des mines, 11, rue de Médicis, Paris.
1889. **Mallet**, manufacturier, 52, boulevard de la Villette, Paris.
1892. **Mantois** (E.), 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), aide-naturaliste au Muséum, 38, rue Truffault, Paris.
1892. **Marage**, docteur ès sciences, 68, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 19, rue de Sévigné, Paris.
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, Puteaux (Seine).
1891. **Matignon** (Camille), 61, rue Claude-Bernard, Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien des hôpitaux, hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 3, place de l'Odéon, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1887. **Meslans** (Maurice), 12, rue de Marquay, Paris.
1883. **Meunier**, 10, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1880. **Milius** (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1892. **Moche**, préparateur à l'École de physique et de chimie, 60, rue Greneta, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. **Moreigne** (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1881. **Morin** (Charles-Édouard), 16, avenue Marigny, à Fontenay-sous-Bois.
1882. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1890. **Moureu** (Charles), 15, rue Berthollet, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1891. **Naegeli**, 42, rue de Cléry, Paris.
1875. **Naudin**, 33, avenue de la Motte-Piquet, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier**, 31, rue de Provence, Paris.
1891. **Otto** (Marius), 3, rue Michelet, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
1891. **Passerat**, 41, rue des Archives, Paris.
1859. **Pasteur** (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 25, rue Dutot, Paris.
1878. **Patry**, 20, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1890. **Péchar**, préparateur à l'École normale, 45, rue d'Ulm, Paris.
1892. **Périgne**, 4 *bis*, rue Lacretelle, Paris.
1889. **Person** (de), licencié ès sciences physiques et mathématiques, 26, rue Berthollet, Paris.
1880. **Pierron** (Ed.), ingénieur des Arts et Manufactures, 74, rue de Fontenay, à Vincennes.

Date de l'admission.

1889. **Pitois** (Eugène), 16, rue Linné, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, 88, boulevard Beaumarchais, Paris.
1879. **Pomey** (E.), 8, rue de la Reine-Blanche, Paris.
1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef à l'hôpital Saint-Louis, Paris.
1888. **Poulain**, 14, rue Payenne, Paris.
1872. **Prunier**, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard de Port-Royal, Paris.
1870. **Prud'homme**, 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1888. **Pouleno** (Camille), 68, rue de Rennes, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
1892. **Réquier**, pharmacien en chef à Villejuif.
1864. **Riban** (J.), 85, rue d'Assas, Paris.
1886. **Rigault**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, Paris.
1884. **Rigoulet**, 17, rue Lacépède, Paris.
1889. **Ringaud, Meyer** et Cie, fabricants de couleurs, 33, rue Grange-aux-Belles, Paris.
1889. **Rivière** (G.) et Cie, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1888. **Roccolino** (baron G. de), château d'Antouillet, par Thoiry (Seine-et-Oise).
1882. **Rocques** (Xavier), 2, rue d'Allemagne, Paris.
1889. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1889. **Rouhier** (A.), fabricant de produits chimiques, 3, rue Amelot, Paris.
1892. **Rousseau** (G.), 21, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1886. **Rousseau** (Paul), 17, rue Soufflot, Paris.
1892. **Roussel**, pharmacien, 2, rue du Cherche-Midi, Paris.
1886. **Roux** (A.), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, boulevard Montparnasse, 114, Paris.
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1880. **Salleron**, 46, quai Henri IV, Paris.
1885. **Sanglé-Ferrière**, chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
1885. **Schirmer** (Eugène), préparateur au lycée Janson-de-Sailly, Paris.
1861. **Schlœsing** (Th.), à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay, Paris.
1865. **Schneider** (Th.), professeur à l'École Monge, Paris.
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil.
1860 **Schutzenberger**, professeur au Collège de France, 18, rue Séguier, Paris.
1883. **Sencier** (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures.
1887. **Servat** (Francisque).
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1891. **Sourdin**, 3, boulevard de Belleville, Paris.

Date de l'admission.

1888 **Taljanski** (Philippe), au Laboratoire de la Faculté de médecine, 6, place Saint-Michel, Paris.
1890. **Tendron**, interne en pharmacie à l'Hôtel-Dieu, Paris.
1874. **Thenard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1884. **Thierry** (Maurice de), 63, rue de l'Université.
1886. **Tissier** (Louis), 188, rue de Grenelle, Paris.
1892. **Tixeron**, 151, rue de Sèvres, Paris.
1888. **Thomas** (René), 22, rue Cassette, Paris.
1887. **Trillat**, chimiste, 6, boulevard Henri IV, Paris.
1859. **Troost** (L.), professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1889. **Tugot** (Georges) frères, couleurs et vernis, 5, rue du Renard, Paris.
1890. **Van-Eyk**, Porte de Sannois, 4, Argenteuil.
1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 152, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
1890. **Vezes**, 45, rue d'Ulm, Paris.
1889. **Vian** (G.), 53, rue Châteaudun, Paris.
1879. **Vieille** (Paul), ingénieur des poudres, 19, quai Bourbon, Paris.
1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
1889. **Virolleaud**, ingénieur, 45, rue de la Pompe, Paris.
1885. **Vlaste**, 44, rue des Écoles, Paris.
1866. **Vogt** (G.), à la manufacture de Sèvres, Paris.
1887. **Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
1868. **Wyrouboff** (G.), 141, rue de Rennes, Paris.
1874. **Yvon**, pharmacien, 7, rue de la Feuillade, Paris.
1892. **Zlostesco**, 18, avenue des Gobelins, Paris.

Date de l'admission.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

1876. **Akestorides** (Théagène), poste restante (Constantinople).
1861. **Alexeyeff** (P.), professeur à l'Université de Kiew (Russie).
1881. **Allary** (Eugène), directeur au Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1892. **Ali-Riza**, 88, boulevard de Port-Royal, Paris.
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 2, rue Guépin, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1881. **Apery**, pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople.
1892. **Argenton**, élève de l'École supérieure des sciences d'Alger.
1888. **Arnavon**, 10, rue du Fort-Notre-Dame, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Arneville** (H. d'), à Arguel, par Besançon (Doubs) et fabrica acido sulfurico compana F. C. By R. province de Buenos-Ayres, République Argentine (Amérique du Sud).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1890. **Astié-Hermann**, usine Stéphanne Girard, Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 14, strada Cuza Voda, Bucharest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1870. **Baeyer** (Von), professeur de chimie à l'Université de Munich, Bavière.
1892. **Bailly** (René), 33, rue Saint-Jean, à Neufchâteau (Vosges).
1890. **Bailly** (Claude), 11, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
1892. **Banès** (Henri), chimiste à la Société Dupont et Cie, à Beauvais (Oise),
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1888. **Barillot** (E.), chimiste à Prémery (Nièvre).
1889. **Baron**, fabricant de savons, 5, boulevard Romiau, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Barral** (Dr Etienne), chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
1888. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, à Bordeaux (Gironde).
1889. **Berg**, professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Bernhard**, pharmacien, à Etrépagny (Eure).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. **Blosca** (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1890. **Blaise** (Victor), 2, rue Albouy, Paris.
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
1877. **Blarez**, pharmacien, 97, rue Saint-Genès, à Bordeaux (Gironde).

Date de l'admission.	
1889.	**Beidin** (Aug.), 73, Grande-Route, à Lomme-Canteleu, près Lille.
1889.	**Bolttier** (Édouard), attaché aux chemins de fer andalous, 11, calle Cister, Malaga (Espagne).
1889.	**Boggio**, 5, rue Paul-Bert, à Saint-Étienne (Loire).
1890.	**Bonna** (Auguste), Dr ès sciences, à Bex, Suisse.
1890.	**Bouchez** (Léon), ingénieur chimiste de la Compagnie française des mines de Laurium Esgasteria (Grèce).
1889.	**Boudier** (L.), pharmacien de 1re classe, à Melun (Seine-et-Marne).
1890.	**Bourcart** (Robert), à Swaisland printing Co Crayford Kent S. S. (Angleterre).
1875.	**Bourgeois** (Alfred), chez Mme Félix Tissier, à Guigne-Rabutin (Seine-et-Marne).
1886.	**Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1889.	**Bourgette** et **Fruneau**, fabricants de produits chimiques, 13, rue du Chapeau-Rouge, à Nantes.
1890.	**Bouvier** (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, 46, rue Centrale, à Lyon (Rhône).
1889.	**Brequin**, produits chimiques, à Ablon (Seine-et-Oise).
1890.	**Brigonnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1881.	**Buisine** (A.), chargé de cours à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1891.	**Brison**, 21 *bis*, quai National, Puteaux (Seine).
1889.	**Buisine**, préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1875.	**Buisson**, chimiste, à Évreux (Eure).
1888.	**Burnay** (Éduardo), professeur de zoologie, à l'École polytechnique de Lisbonne, Portugal.
1887.	**Butureano**, 4, Strada Petru Rares, à Jassy, Roumanie.
1884.	**Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889.	**Cappelle**, pharmacien de 1re classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890.	**Carrel** (Paul), Usine de produits chimiques, à Voutré (Mayenne).
1890.	**Cartereau** (Albert-Denis), 107 *bis*, rue des Chardonnets, à Colombes (Seine).
1870.	**Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
1874.	**Cazeneuve** (Dr Paul), à la Faculté de médecine, 1, place Raspail, à Lyon (Rhône).
1887.	**Chalkley Palmer**, Box, 19, Pensylvanie (États-Unis).
1888.	**Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876.	**Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1891.	**Charvoz**, Pharmacie normale, Evian-les-Bains (Haute-Savoie).
1886.	**Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1877.	**Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1890.	**Chuit** (Philippe), Dr ès sciences, Maison Kerne et Sandos, à Bâle (Suisse).
1891.	**Chuart**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).

Date de l'admission.

1889. **Claisen** (L.), Privat-Docent à l'Université, Mitterestrasse, à Munich (Bavière).

1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).

1866. **Clève** (P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).

1889. **Closel** (du), ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon (Rhône).

1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue Cuvier, Lyon (Rhône).

1884. **Coloriano**, licencié ès sciences, Strada Peliciari Craïova (Roumanie).

1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).

1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).

1878. **Cossa** (Alph.), professeur à l'École d'application pour les ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).

1889. **Combier Deschaux** et Cie, fabricants de produits chimiques, à Annonay (Ardèche).

1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).

1878. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).

1889. **Coue** (de la), 8, rue de Bretagne, Asnières (Seine).

1885. **Courtois**, professeur de physique et de chimie, 47, rue Bara, à Cureghem, Bruxelles (Belgique).

1892. **Courtois**, directeur de l'usine Hennequin, 32, rue de la Souterraine, à Cenon (Bordeaux-Bastide).

1888. **Couturier** (François), Grange-Haute, par Vienne (Isère).

1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.

1890. **Crismer** (Léon), pharmacien, 46, rue du Pont-d'Isle, Liège (Belgique).

1889. **Daunis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).

1887. **Davenport** (Dr Bennett), Medical sanitory chemist Office and Laboratory, 161, Tremont Street, Boston (États-Unis).

1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).

1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).

1879. **Debœuf**, pharmacien, 29, rue Heurteloup, à Tours (Indre-et-Loir).

1884. **De Lacre**, préparateur à l'Université de Louvain, à Vilvorde (Belgique).

1889. **Denigès** (Dr), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux, 58, cité du Cirque, Bordeaux (Gironde).

1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.

1890. **Deroide** (Eugène), professeur à la Faculté de médecine de Lille (Nord).

1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 22, boulevard du Nord, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1890. **Deschamps**, pharmacien de 1re classe, professeur à l'École de médecine de Rennes (Ille-et-Vilaine).

1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).

1888. **Dias** (Émilio), ingénieur de la Compagnie du gaz de Lisbonne, Portugal.

1892. **Dillon** (Emile), 14, rue de Metz, à Pont-à-Mousson (Meurthe-et-Moselle).

1886. **Domergue**, pharmacien en chef à l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date de l'admission.	
1889.	**Douard**, 25, rue Thiers, à Rouen.
1860.	**Dony**, 237, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887.	**Dorange**, 19, rue de l'Union, à Alfortville.
1882.	**Doremus** (Ch.-A.), professeur, Lexington Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1889.	**Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889.	**Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1881.	**Duvilliers**, professeur à la Faculté des sciences (Marseille).
1886.	**Effront** (Jean), 1, Parvis Saint-Claude (Bruxelles).
1886.	**Egraz** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).
1889.	**Enock-Mather**, 57, station Road Masbrough Rokerham Yors.
1891.	**Essner** (Jules), sous-directeur de l'usine de dynamite de Port-Vendres (Pyrénées-Orientales).
1883.	**Estacio**, De la Companhia Portuguera Hygiène, à Lisbonne (Portugal).
1890.	**Etaix** (L.), professeur à la Faculté des sciences, 13, quai des Brotteaux (Lyon).
1889.	**Ferée** (Jules), 32, rue Gambetta, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1884.	**Ferreira da Silva** (A.-J.), professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1884.	**Ferreira dos Santos**, agrégé à la Faculté de médecine, 2, rua do Laraycirias, à Rio de Janeiro (Brésil).
1884.	**Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1892.	**Fischer** (E.), professeur à l'Université de Wurtemberg (Allemagne).
1891.	**Flavitzi**, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1889.	**Fleurent**, répétiteur à l'École de Grignon (Seine-et-Oise), 17, rue Burq, Paris.
1885.	**Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1872.	**Franchimont**, professeur à l'Université, Rapenburg, 112, à Leyde (Pays-Bas).
1885.	**French Smith**, P. O. Box 3126, à Boston (Etats-Unis).
1883.	**Gall** (Henri), direction de l'usine des produits chimiques, à Villers, par Hermes (Oise).
1888.	**Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884.	**Gaul**, propriétaire, à Arcueil-Cachan (Seine).
1887.	**Gigodot**, à la Prévôté, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1871.	**Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1875.	**Giraud**, chimiste, à Corouge, pres Genève (Suisse).
1876.	**Gladisz**.
1874.	**Glaizot**, Aber Wrac'h (Finistère).
1881.	**Gossin** (E.), rue Naude, Le Havre (Seine-Inférieure).
1880.	**Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877.	**Green**, M. D., 204, north, 36th Street, à Philadelphie.
1883.	**Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie à l'École des sciences, 39, Charlotte Road Edgbaston Birmingham (Angleterre).

Date de l'admission.

1882. **Grolous** (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
1875. **Guenez** (Émile).
1888. **Guerrero** (Wladimir), ingénieur chimiste, à la sucrerie de San Fernando, à Storsé, près Grenade (Espagne).
1878. **Guiot** (Henri), chimiste, au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Meuse).
1868. **Guichard** (P.), chimiste, 1, rue Blin-de-Bourdon, Amiens (Somme).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
1883. **Guntz**, 15, rue de Metz, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), Internat Saint-Clair, rue Volney, à Angers (Maine-et-Loire).
1885. **Harold** (Follows), ingénieur chimiste à l'École technique de Manchester, 142, Embden street Hulme, Manchester.
1888. **Hauser**, au laboratoire de chimie à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1884. **Held** (A.), professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et Cie, à Mâcon (Saône-et-Loire).
1886. **Hugounenq**, professeur agrégé à la Faculté de Montpellier (Hérault).
1888. **Horton**, au Laboratoire du professeur Tollens, à Goettingen (Allemagne).
1885. **Jacquemin** fils, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert**, assistant à l'Université de Genève (Suisse).
1873. **Jeanmaire**, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse (Alsace).
1892. **Johson**, professeur à l'Université de la Havane.
1883. **Joubert**, pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1888. **Kahlbaum**, privat docent à l'Université de Bâle, Suisse.
1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
1877. **Kienlen**, directeur de la Sucrerie Laudun, Laudun-Lardoise (Gard).
1887. **Klobbe**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1866. **Kœchlin** (Horace), 16, rue Massenet, à Lyon (Rhône).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1878. **Kopp** (Ad.), 14, rue de l'Ail, à Strasbourg (Alsace).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen.
1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université de Kiel (Prusse), 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau.
1873. **Lallemand**, à Saint-Michel-sur-Meurthe (Vosges).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de Pharmacie, à Lille (Nord).
1884. **Lavieville**, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date de l'admission.

1888. **Laze** (Louis), directeur à la sucrerie de Sébastopol, à Ham (Somme).
1889. **Lebrasseur**, sous-directeur de l'Usine Kuhlmann, à Loos (Nord).
1889. **Leleu** (H.), chimiste en chef des douanes, 10, rue Dugas-Mont-Bel, à Lyon (Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Lepercq** (Gaston), 6, rue Octavio-Arcy, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), ingénieur chimiste à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1889. **Leriche**, sous-directeur des Établissements Kuhlmann, à Lille.
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 2, rue Contamines, Geneve (Suisse).
1881. **Leser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1889. **Lichtenberger** (P.), chimiste, à la Maison David et Huot, à Amiens (Somme).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Charkow (Russie).
1885. **Linossier**, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon, 16, rue Sainte-Hélène, Lyon (Rhône).
1887. **Lochert** (H.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences, à Dijon.
1889. **Loeker**.
1887. **Louise**, professeur à la Faculté de Caen.
1884. **Loviton**, chimiste en chef au Laboratoire des Douanes au Havre (Seine-Inférieure).
1885. **Malbos** (Aimé), à Allassac (Corrèze).
1888. **Malbot**, chef des travaux chimiques à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (U. S. N. A.).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1878. **Margottet**, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1891. **Marie**, agrégé à la Faculté de médecine de Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudiere Solvay et Cie, usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886 **Martinon**, 3, rue Suchet, à Lyon (Rhône).
1889 **Masset**, pharmacien de 1re classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1892. **Masson** (Arthur), 35, faubourg Saint-Georges, à Nancy.
1888 **Maudin**, pharmacien de 1re classe, 11, rue Saint-Nicolas, a Meaux (Seine-et-Marne).
1891. **Meldola**, 6, Brunswick square Londres.
1891. **Meyerhoffer**, a Lespezi (Roumanie).

Date de l'admission

1878. **Michael** (Arthur), 14, Chestnut Street, à Boston (États-Unis).
1892. **Michel** (Edmond), 63, rue de la Commanderie, à Nancy.
1889. **Millory**, chimiste aux hauts fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy.
1888. **Minguin**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Miray** (Paul), teinturier, 25, boulevard Gambetta, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Moitessier**, chef des travaux pratiques à l'Institut de physique et chimie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Mohler**, à la brasserie du Sud-Est, à Beaucaire (Gard).
1888. **Monavon**, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).
1882. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1885. **Mourgues**, professeur de chimie biologique, à l'Université du Chili, Casilla, 197, à Santiago (Chili).
1890. **Mouy**, pharmacien de 1re classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller**, docteur ès sciences, professeur à l'Ecole des sciences, à Alger (Algérie).
1889. **Müller**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Nicasio Silverio**, professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
1892. **Nicolas** (Xavier), 17, rue des Jardiniers, à Nancy.
1873. **Nilson** (Dr F.-L.), à Stockholm (Suède).
1883. **Nimier** (Édouard), professeur.
1892. **Noël** (Henri), 1, rue des Dominicains, à Nancy.
1889. **Nowodworsky**, no 11/2680, rue Bednarska, à Varsovie (Pologne russe).
1878. **Norton** (Lewis), Institute of Technology, à Boston (États-Unis).
1872. **Oehsner de Coninck** (William), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), Karkow (Russie).
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1888. **Pellier** (Ch.), 23, place de la Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Perperot**, ingénieur chimiste, 5, rue Antoine Vramont, Paris.
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gelhard, Monnet et Carlier à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1868. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
1884. **Peter**, chimiste, rue du Marché, à Saint-Étienne (Loire).

Date de l'admission.

1887. **Petit** (P.), chargé de cours, 9, rue Dom Calmet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Petiteau**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1891. **Philippe** (H.), pharmacien, 82, avenue de Saxe, Lyon (Rhône).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
1890. **Pictet** (Aimé), 16, cours des Bastions, Genève (Suisse).
1889. **Pilon frères et Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1881. **Plimpton** (Richard-T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road, à Londres.
1890. **Potel** (Henri), à l'Encantado, près Rio-Janeiro (Brésil).
1891. **Potylitsine**, professeur à l'Université de Varsovie (Pologne).
1886. **Quantin**, directeur du Laboratoire de chimie agricole du Loiret, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
1886. **Quesneaud**, 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1892. **Haspiller** (Maurice), 4, rue de Bon-Secours, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Raullin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, chargé de cours, à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1886. **Renard**, professeur à l'École supérieure des sciences, à Rouen (Seine-Inférieure).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1891. **Reverdy**, 3, rue Basse-du-Trépied, à Nantes (Loire-Inférieure).
1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Eduardo), professeur à l'Institut royal technique, à Bari-Cagliari (Italie).
1878. **Richard** (J.-A.), 52, Corso Venezia, a Milan (Italie).
1892. **Richard** (Camille), préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy.
1889. **Richards**, office of internal Revenue Treasury department Washington (D. C. U. S. A.).
1892. **Riché**, à Lisores par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille.
1890. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1886. **Riosca** (Placide), 14, calle de Galiano, à la Havane.
1892. **Robert** (Georges), à Sainte-Anne, par Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint-Pierre, à Lyon (Rhône).
1888. **Rodriguez** (Jose Julio), professeur à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).

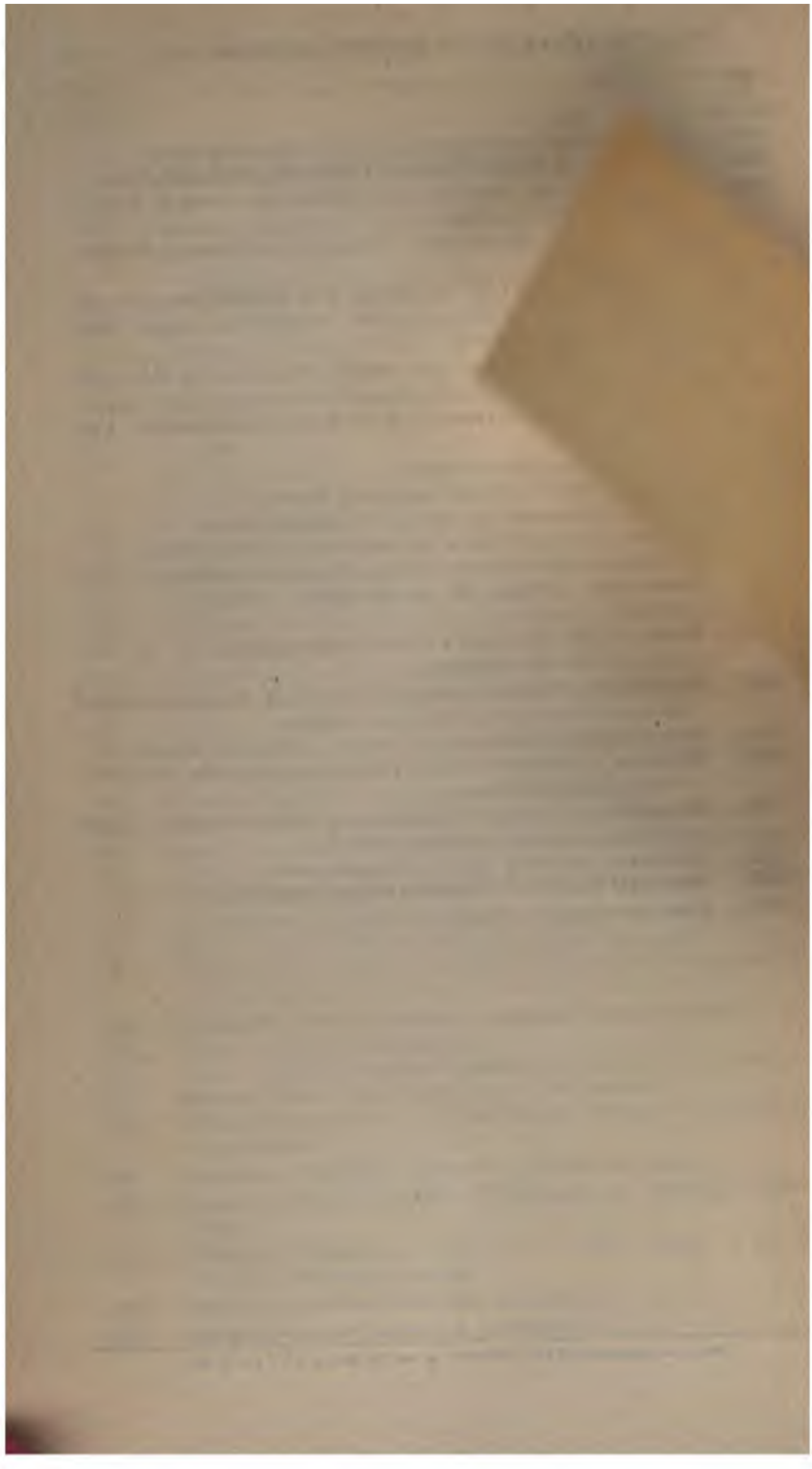
Date de l'admission.

1889. **Rondet**, pharmacien à Bourg-la-Reine (Seine).
1865. **Rosentichl** (Aug.), 114, route de Saint-Leu, à Enghien.
1879. **Roset** (Henri), pharmacien, à Eutumia-en-Paramée (Ille-et-Vilaine).
1889. **Roudel** et **Genestout**, 26, place du Palais, à Bordeaux (Gironde).
1889. **Rouyer**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle), 15, rue Montesquieu.
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), maître de conférences à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889. **Rubbers** (Auguste), 14, rue Agha-Haman, à Constantinople.
1886. **Saegui**, ingénieur civil, Paris.
1889. **Sarces** (Émile), pharmacien, interne des Hop, à l'Hôtel-Dieu (Marseille).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1860. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Schmidl** fils, vernis, à Saint-Denis (Seine).
1877. **Schœn**, chimiste, 40, rue de l'Arsenal, à Mulhouse.
1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).
1891. **Senderens**, professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fonderie, Toulouse (Haute-Garonne).
1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. **Seyewetz**, chef de Travaux de l'Ecole de chimie industrielle, Lyon (Rhône).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1re classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1868. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).
1891. **Sisley** (Paul), chimiste à l'usine Renard-Villette, Lyon (Rhône).
1885. **Smith** (Dr E.-F.), Wittemberg College à Springfield (Ohio) (U. S. A.).
1885. **Smith and Franch**, state Assayer and chemist for Massachusetts, PO. Box, 3,126, Boston Mass.
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1re classe, à Lannion (Côte-du-Nord).
1888. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, Liège (Belgique).
1887. **Storck** (Fritz), directeur de la fabrique d'impression de Smickow, à Prague (Bohême).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1890. **Taffe**, à Nice (Alpes-Maritimes).
1876. **Theye**, ingénieur, Santisima Trinidad San Marcos (île de Cuba).
1881. **Tiemann** (Ferd.), Bendlerstrase, 18, N. W., Berlin.
1886. **Thibaut**, docteur médecin, chef des travaux chimiques de la Faculté, Lille (Nord).
1891. **Timofeiew** (Wladimir), Université de Kharkow (Russie).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Gœttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Tredez**, pharmacien à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1890. **Van-Eyk**, Porte de Sannois, 4, Argenteuil.

Date de l'admission.

1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien à Fécamp (Seine-Inférieure).
1880. **Velten, 32, rue Bernard-des-Bois**, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1880. **Vernon** (Antonin), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine), 6, route de Brie, à Joinville-le-Pont.
1887. **Viard** (Georges), professeur au Lycée, 25, rue Clément, à Bordeaux (Gironde).
1874. **Vignon** (Léo), maître de conférences à la Faculté des Sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1890. **Villon**, ingénieur chimiste, 97, rue de la Guillotière, Lyon (Rhône).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
Wassermann (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.
1877. **Wenda, 47, faubourg** de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1888. **Werner** (Eugène), à l'École des mines de Cronstadt (Russie).
1892. **Werner**, au Laboratoire de chimie à l'École polytechnique, à Zurich (Suisse).
1892. **Westermann** (Adolphe), 13, rue des Glacis, à Nancy.
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue de l'Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1881. **Wiogorowski, 47, faubourg** de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, east, 26th street, à New-York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).
1890. **Zune**, rédacteur du *Moniteur praticien*, à Arcachon.

Paris. — Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 17.6.92.



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 2 DÉCEMBRE 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

M. ADRIAN fait hommage à la Société d'un ouvrage intitulé : ***Formulaire des antiseptiques.*** Cet ouvrage contient la description des propriétés chimiques, thérapeutiques et toxiques des différents antiseptiques, avec des tableaux détaillés de la valeur comparative de chacun d'eux vis-à-vis des bactéries et des microbes pathogènes; il renferme aussi des instructions pratiques concernant la désinfection.

M. ADRIAN, usant de l'invitation que M. le président a adressée aux industriels de venir soumettre à la Société les problèmes spéciaux qu'ils ont à résoudre, expose les difficultés qu'il a rencontrées dans la préparation des sels de strontiane employés en ce moment en pharmacie, et dont il est presque impossible de débarrasser complètement de sels de baryte, dont les propriétés vénéneuses sont connues. Tous les sels de strontiane qu'il a préparés sont assez exempts de baryte pour cesser de précipiter par le chromate de potasse, mais précipitent encore et à la longue par l'acide hydrofluosilicique.

Parmi les méthodes qui lui ont semblé préférables pour la séparation des dernières traces de baryte, celle qui lui a donné les meilleurs résultats consiste à traiter les sels de strontiane (chlorure, nitrate) par le sulfate de strontiane dissous.

M. LE PRÉSIDENT exprime l'opinion que l'acide hydrofluosilicique

est, dans ce cas, un réactif plus sensible que le chromate de potasse, le chromate de baryte étant très légèrement soluble dans les sels de strontiane. Le sulfate de strontiane peut également et à la longue déceler des traces de baryte.

M. Trillat fait observer que l'un des procédés employés par les industriels pour séparer les sels de baryte des sels de strontiane, consiste à traiter leurs sulfates par un mélange de carbonate et de sulfate de potasse. Le sulfate de strontiane seul passe à l'état de carbonate; il pourrait se faire que le sel de strontiane qui proviendrait de ce carbonate contînt de la potasse précipitable par l'acide hydrofluosilicique.

M. Meunier demande à M. Adrian s'il a examiné le précipité obtenu par l'acide hydrofluosilicique au spectroscope.

M. Adrian répond que, dans tous les cas, ce précipité donnait les raies de la baryte.

M. le Président profite de cette discussion pour appeler l'attention sur les dangers que présente une nouvelle pratique introduite dans le commerce des vins, et qui consiste à déplâtrer les vins au moyen d'un sel de strontiane, qui, dans le cas d'une préparation défectueuse, introduirait des sels de baryte dans le vin.

M. Baudry a imaginé un procédé rapide pour le dosage de la fécule dans la pomme de terre, qu'il propose d'appliquer à la sélection chimique de ce tubercule. Ce procédé repose sur la transformation de la fécule en amidon soluble, par l'action de l'acide salicylique à l'ébullition, et l'observation au saccharimètre du liquide contenant l'amidon soluble, et dont la rotation est proportionnelle à la quantité de fécule que la pomme de terre contenait.

M. Lindet a appliqué le procédé de M. Baudry au dosage de toutes les matières saccharifiables et fermentescibles (saccharose, dextrine, maltose, amidon), contenues dans les orges et les malts, destinés au travail de la brasserie. La solubilisation de l'amidon doit se faire non plus à 100°, mais à 107-108°, en présence d'une solution saturée de sel, l'amidon de l'orge étant plus difficilement attaqué que la fécule par l'acide salicylique. Les liqueurs filtrées et débarrassées du ligneux de l'enveloppe sont, non pas examinées au saccharimètre (les hydrates de carbone accompagnant l'amidon ayant un pouvoir rotatoire différent de l'amidon transformé), mais

elles sont saccharifiées par l'acide chlorhydrique, et le glucose y est dosé par la liqueur de cuivre; puis le chiffre trouvé est converti par le calcul en amidon.

Il résulte d'analyses que M. Lindet fera connaître prochainement à la Société que le ligneux ne contribue pas à la formation des radicelles pendant la germination du grain, et que celles-ci n'empruntent au grain que l'amidon, les matières azotées, les matières grasses et les sels.

M. A. Gautier communique une note de M. Grawitz au sujet de l'application de la formule de Lightfoot pour la teinture en noir d'aniline. Le noir d'aniline étant une tétramine mono-acide ($C^{24}H^{30}Az^4.HCl$), et la formule de Lightfoot employant 4 molécules de chlorhydrate d'aniline, il s'ensuit que 3 molécules d'acide chlorhydrique sont mises en liberté et affaiblissent la résistance du tissu. Le procédé de M. Grawitz consiste à ajouter au mélange, mais 3 molécules d'acétate de soude pour 4 molécules de chlorhydrate d'aniline.

M. Ch. Lauth discute la valeur comparative des procédés proposés pour la teinture et l'impression en noir d'aniline, et revient sur le procédé qu'il a proposé autrefois et qui consiste à remplacer le chlorure de cuivre par le sulfure de cuivre.

M. Zune informe la Société : 1° que ses recherches sur les corps gras l'ont conduit à démontrer que les points de fusion et de solidification des graisses sont identiques; 2° que la détermination des indices et des angles absolus et différentiels des solutions saturées de matières grasses dans des solvants appropriés, constitue un des meilleurs moyens de diagnose applicables à la recherche de la falsification des beurres; 3° que la recherche de petites quantités d'huile de résine dans l'essence de térébenthine est possible et facile au moyen du réfractomètre.

M. J. Persoz fait hommage de son rapport sur la teinture à l'Exposition de 1889.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Note sur la réaction molybdique de l'eau oxygénée; par M. G. DENIGÈS.

Dans le *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, tome 6, p. 22, à propos d'une réaction de l'eau oxygénée et du molybdate d'ammoniaque dont j'ai indiqué le mode opératoire, même recueil, 3e série, tome 3, page 797, et tome 5, page 291, M. Crismer (de Liège) entre dans une discussion historique et chimique, pour prouver : 1° que Schöne et lui-même ont déjà décrit cette réaction ; 2° qu'elle est infidèle et peu sensible ; 3° qu'il y a avantage à adopter une nouvelle réaction à l'acide citrique et au molybdate d'ammoniaque que décrit M. Crismer.

Dans son travail daté de Stettin, 29 décembre 1869 (1), Schöne indique les colorations jaune et orangée qu'on obtient en traitant les acides molybdique et titanique ou leurs sels soit par les bioxydes de baryum et de sodium en présence d'un acide quelconque, l'acide sulfurique par exemple, à la dose de quelques gouttes, soit par l'eau oxygénée acidulée.

Il n'est nullement question dans ce travail, où aucune condition n'est bien définie, d'un réactif stable, constant et très sensible de l'eau oxygénée.

A la fin de l'année 1888, M. Crismer a publié dans la *Gazette médicale de Liège*, numéros 2, 3, 5, 7, une série d'articles d'ailleurs fort intéressants sur le peroxyde d'hydrogène. Il y critique vivement l'emploi du molybdate d'ammoniaque en solution *acidulée* par les acides acétique, azotique, chlorhydrique et surtout sulfurique, pour caractériser l'eau oxygénée.

J'ai reconnu, de mon côté, en étudiant de près le phénomène, que les solutions *fortement* sulfuriques de molybdate n'avaient aucun des inconvénients signalés par M. Crismer pour les solutions simplement *acidulées* et, me basant sur ce fait, j'ai conseillé la formule suivante :

Dissoudre 10 grammes de molybdate d'ammoniaque dans 100cc d'eau et ajouter peu à peu, en refroidissant, 100cc d'acide sulfuri-

(1) Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu Molybdän und Titansaüre (*Zeitschrift für analyt. Chem.*, t. 9; 1870).

que pur. Cette liqueur se colore toujours en bleu au bout de quelque temps, mais la coloration disparaît à chaud : c'est d'ailleurs vers 60 à 80° que le réactif a son maximum de sensibilité.

Pour l'usage, chauffer dans un tube quelques centimètres cubes de réactif jusqu'à décoloration ou à peu près, et ajouter quelques gouttes du liquide dans lequel on recherche l'eau oxygénée ; il se développe aussitôt, dans le cas de la présence de ce corps, une couleur jaune pouvant aller jusqu'à l'orangé foncé.

On voit qu'il n'est question ici ni d'*aciduler* simplement à l'acide sulfurique, ni d'employer les acides acétique, chlorhydrique ou azotique, puisque, à propos de ce dernier corps, j'ai fait remarquer que lentement à froid, rapidement à chaud, il fait disparaître la teinte jaune obtenue.

D'autre part, il est aisé de constater que le réactif indiqué ne se colore ni à froid ni à chaud par les acides phosphorique ou silicique même concentrés.

Enfin la réaction est plus sensible qu'en employant l'acide citrique.

En me plaçant dans les conditions indiquées par M. Crismer, j'ai reconnu que $0^{cc},2$ d'une solution d'eau oxygénée à 1/15,000e, soit $0^{gr},013$ d'eau oxygénée pure, suffisaient à colorer mon réactif, tandis que 1^{cc} de la même solution, soit 5 fois plus de principe actif, donnait une teinte à peine sensible avec le réactif de M. Crismer.

Il est vrai que la solution sulfurique de molybdate s'oppose à la recherche de l'eau oxygénée dans les essences, mais par contre elle permet de la trouver dans des liquides qui n'en renferment que des traces et même dans la salive, ce qui est une preuve de sensibilité, et d'ailleurs le procédé a eu surtout pour but, étant donné l'importance industrielle chaque jour croissante du peroxyde d'hydrogène, l'emploi qui en a été fait en médecine comme antiseptique, etc., de fournir un réactif très stable, pouvant en quelques secondes donner des indications qualitatives pour caractériser cette substance, même en solution très étendue.

Voilà pourquoi je persiste à recommander, sous la forme que je lui ai donnée, la réaction au molybdate d'ammoniaque en solution fortement sulfurique pour rechercher l'eau oxygénée.

N° 2. — Le pouvoir rotatoire de la soie ; par M. Léo VIGNON.

La soie, au point de vue de la constitution chimique, doit être classée parmi les substances albuminoïdes; traitée à chaud par

l'acide sulfurique étendu, elle donne parmi ses produits de décomposition du glycocolle, de l'α-alanine, de la leucine et de la tyrosine.

La leucine est un corps inactif par compensation, dédoublable par l'action du penicillium glaucum en leucine agissant sur la lumière polarisée. La tyrosine est active et lévogyre.

Étant donnés ces faits, je me suis proposé de rechercher si la soie n'agissait pas elle-même sur la lumière polarisée. La solution expérimentale de ce problème n'est pas sans présenter d'assez grandes difficultés. Les dissolvants de la soie sont peu nombreux, les dissolutions qu'ils fournissent sont colorées, louches, opalescentes, difficilement observables au polarimètre.

Après un assez grand nombre de tâtonnements, j'ai pu étudier l'action sur la lumière polarisée des deux éléments principaux contenus dans la soie grège, le grès et la fibroïne, en suivant la marche que je vais indiquer.

Je suis parti pour les essais définitifs d'écheveaux de soie grège qui m'ont été obligeamment fournis par le Laboratoire d'études de la soie de Lyon, fondé par la Chambre de Commerce de cette ville.

Voici les éléments caractéristiques de la soie que j'ai employée.

Vers producteurs. — Bombyx mori, race du Var; éducation de Meyzieu, récolte de 1889.

Cocons. — État très sec, 1370 cocons pèsent 1 kilogramme. Les coques soyeuses sont fermes, à grains moyens.

Produits des cocons. — Soie 31,2 0/0; frisons 6,3 0/0; couleur de la grège, jaune terne; toucher ferme, sans duvet.

Titrage de la grège. — Poids moyen décimal sur 500 mètres, $0^{gr},745$ (20 épreuves : $0,700^{6}$, $0,750^{10}$, $0,800^{4}$.)

Ténacité moyenne, 50 grammes (10 épreuves : 40^{g}, 45^{g}, 50^{g}, 55^{g}, 60^{g}.)

Élasticité moyenne 0/0, 20,7 (10 épreuves : 19^{g}, 20^{g}, 21^{g}, 22^{g}, 23^{g}.)

Dévidage. — Asple : périmètre, 1,65; vitesse, 79 tours. Eau de la bassine; eau distillée chauffée à 90°. Mode de filature, Chambon. Grège filée à 415 cocons. Piles conduites à la fois, deux. Bouts de bure, jetés à la machine. Marche du dévidage à la bassine, très bonne. Dévidage de la grège, très bon, propre (90 à 100 tavelles). Un écheveau de soie a été employé pour l'étude optique en grès, un autre a servi aux déterminations relatives à la fibroïne.

I. *Grès.* — L'échantillon de soie sur lequel j'ai expérimenté pesait $9^{gr},568$ (avec 10 0/0 d'humidité normale), le poids absolu

étant 8gr,620; il renfermait 23 0/0 de grès, soit 2gr,20 (avec 10 0/0 Aq).

Il est essentiel de dissoudre d'abord la matière colorante de la soie; dans ce but, la soie a été traitée, à trois reprises différentes, pendant un quart d'heure au bain-marie, par 300 centimètres cubes d'alcool éthylique à 93°, renfermant 2 0/0 d'acide chlorhydrique à 22°.

La matière colorante jaune entre en dissolution, en donnant une liqueur jaune-verdâtre; pour enlever les dernières traces de matière colorante et entraîner l'acide chlorhydrique en excès, on a terminé par deux traitements successifs effectués avec 300 centimètres cubes d'alcool éthylique bouillant; la soie obtenue n'est plus jaune; elle a conservé seulement une légère teinte jaune.

Après avoir séché rapidement la soie, on l'a immergée à la température ordinaire dans 100 centimètres cubes d'une solution froide de soude renfermant 3 0/0 NaOH. La soie se gonfle immédiatement, le mélange devient visqueux, mais le grès seul se dissout sans que la fibroïne soit attaquée, si l'on a soin d'opérer rapidement. Au bout d'une minute le mélange a été essoré à la trompe, le liquide recueilli filtré deux fois sur du papier Berzélius (double filtre sans plis).

a. La solution un peu jaunâtre, mais limpide a été examinée immédiatement au polarimètre Laurent, dans un tube garni de verre, mesurant 2 décimètres de longueur, et en employant la flamme jaune monochromatique donnée par le chlorure de sodium. J'ai observé une déviation très nette à gauche.

Cinq observations successives m'ont donné

$$-1°40',\quad -1°46',\quad -1°42',\quad -1°42',\quad -1°46',$$

moyenne : $$-1°43' = 1°,71',$$

d'où : $$[\alpha]_j = \frac{-1°,71 \times 100}{2 \times 2,20} = -38°,8.$$

b. 20 centimètres cubes de la solution précédente ont été additionnés de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22°; on obtient une liqueur claire fortement acide donnant pour cinq déterminations les déviations suivantes

$$-1°10',\quad -1°10',\quad -1°8',\quad -1°16',\quad -1°6',$$

moyenne : $$-1°10' = 1°16',$$

d'où : $$[\alpha]_j = \frac{-1°,16 \times 150}{2 \times 2,20} = -39°,5.$$

c. 20 centimètres cubes de la solution primitive de grès additionnés de 10 centimètres cubes d'eau distillée dovient à gauche (5 déterminations)

$$-1°10',\quad -1°,\quad -1°10',\quad -1°14',\quad -1°10',$$

moyenne : $-1°9' = -1°,15,$

d'où : $$[\alpha]_j = \frac{-1°,15 \times 150}{2 \times 2,20} = -39°,2.$$

Le pouvoir rotatoire augmente un peu avec la dilution, sans que la réaction acide ou alcaline du dissolvant semble exercer d'influence.

II. *Fibroïne.* — Il est indispensable d'opérer sur de la soie parfaitement décreusée et blanchie. J'ai pris un écheveau de soie pesant 10gr,300 (avec 10 0/0 Aq) et à l'absolu 9gr,303. J'ai traité cette soie à l'ébullition pendant 30 minutes, par un bain formé de 150 grammes de savon blanc et 1500 centimètres cubes d'eau distillée : La soie a été bien tordue, rincée à l'eau distillée tiède, puis on l'a soumise à l'action d'un deuxième bain de savon composé comme le premier, pendant vingt minutes à l'ébullition. La soie ayant été soigneusement essorée, on l'a rincée successivement dans 1 litre d'eau distillée bouillante, 1 litre d'eau distillée tiède, 1 litre d'eau distillée froide contenant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22°. Finalement on l'a traitée, par deux fois, par 1 litre d'alcool à 93°.

La soie bien essorée a été ensuite séchée à 80°; sèche, revenue à la température ordinaire, et ayant repris sa proportion normale d'humidité, elle est croquante, très blanche et très brillante; son poids est égal à 7gr,93.

Cette soie a été immergée à la température ordinaire dans 90 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22°. La dissolution est très rapide : En quelques secondes la soie perd sa structure, le mélange devient homogène, d'abord visqueux puis tout à fait liquide. Au bout d'une minute j'ai complété le volume à 100 centimètres cubes avec de l'acide chlorhydrique, et étendu la solution à 200 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

a. C'est cette liqueur qui après filtration sur du papier Berzélius, a été examinée au polarimètre. 10 observations successives m'ont

donné les déviations suivantes :

$-3°10', -3°, -2°56', -3°16', -3°8', -3°20', -3°20', -3°14', -3°8', -3°8',$

moyenne : $-3°,17,$

d'où : $[\alpha]_j = \frac{-3°,17 \times 200}{2 \times 7,93} = -39°,96.$

b. Étendue de son volume d'eau distillée, la solution de fibroïne ne précipite pas : sa déviation devient (5 observations) :

$-1°42', \quad -1°36', \quad -1°36', \quad -1°34', \quad -1°46',$

moyenne : $-1°38' = 1°,64.$

d'où : $[\alpha]_j = \frac{-1°,64 \times 400}{2 \times 7,93} = -41°,30.$

c. La liqueur primitive, additionnée de son volume d'ammoniaque à 22°, fournit une solution limpide, alcaline, dont les déviations sont :

$-1°42', \quad -1°44', \quad -1°40', \quad -1°44', \quad -1°48',$

moyenne : $-1°42' = -1°,70,$

d'où : $[\alpha]_j = \frac{-1°,70 \times 400}{2 \times 7,93} = -42°,80.$

La dilution augmente un peu le pouvoir rotatoire : Les valeurs trouvées diffèrent peu suivant la nature acide ou alcaline du dissolvant. Il est à remarquer qu'elles sont très voisines des chiffres donnés par le grès, et de même signe que le pouvoir rotatoire des matières albuminoïdes qui ont pu être optiquement étudiées.

J'ai tenté d'examiner polarimétriquement la soie dissoute dans un certain nombre d'autres réactifs.

Le dissolvant de Lœwe (sulfate de cuivre, glycérine, soude) est fortement coloré en bleu et ne se prête pas aux observations.

L'acide oxalique fondu à 100°, indiqué par Lidow, cristallise par le refroidissement même étendu de cinq fois son poids d'eau, et ne peut être employé pour les déterminations polarimétriques à la température ordinaire.

Le chlorure de zinc à 60° B. dissout facilement la soie, mais il faut chauffer à 100°. Après le refroidissement les solutions sont un

peu troubles; néanmoins par des filtrations répétées elles peuvent être examinées au polarimètre.

J'ai trouvé pour un écheveau de soie décreusée, de provenance inconnue, pesant 0gr,97, dissous dans 40 centimètres cubes de chlorure de zinc, une déviation moyenne de 2°,12

$$[\alpha]_j = \frac{-1°,99 \times 40}{2 \times 0,97} = -40°,0.$$

Ce chiffre se rapproche beaucoup de la valeur trouvée dans l'acide chlorhydrique.

Les dissolutions de soude caustique dissolvent la soie et la laine à l'ébullition. J'ai expérimenté l'action de ce dissolvant au point de vue de l'examen polarimétrique.

a. 2 grammes de soie décreusée (fibroïne) ont été immergés dans 50 centimètres cubes d'une solution aqueuse de soude caustique à 30 0/0 NaOH.

En chauffant à l'ébullition la soie se dissout rapidement, la dissolution est complète au bout de deux minutes, la liqueur exhale une odeur urineuse faiblement ammoniacale, elle est légèrement jaune, très limpide.

L'examen polarimétrique donne pour 10 observations

$+20'$, $+6'$, $+14'$, $-6'$, $-10'$, $0'$, $-16'$, $+12'$, $-20'$, $-14'$,

moyenne : $1',4 = 0°,023$,

chiffre trop faible pour qu'on soit autorisé à conclure à une déviation.

b. 2 grammes de laine se dissolvent rapidement dans 50 centimètres cubes de soude à 30 0/0, chauffée à l'ébullition (une minute). La liqueur a une odeur urineuse faiblement ammoniacale, elle est jaune et transparente; son examen polarimétrique a donné :

$-4'$, $+4'$, 0, $-6'$, $+6'$,

moyenne : 0.

De tous les dissolvants essayés, c'est l'acide chlorhydrique qui fournit en somme les meilleurs résultats. Les dissolutions sont facilement observables, on les prépare à froid, dans les conditions les meilleures pour obtenir le minimum de décomposition.

La dissolution de fibroïne dans l'acide chlorhydrique, devient jaune par l'acide nitrique nitreux comme les matières albumi-

noïdes. La soie n'a donc pas perdu le caractère primordial de sa nature chimique. Par neutralisation exacte (CO^3Na^2,AzH^3,NaOH), la solution chlorhydrique de fibroïne laisse déposer une substance amorphe qui paraît être identique à la soie primitive, mais elle présente pourtant un caractère que ne possède pas la soie : Elle est facilement et complètemeut soluble dans l'ammoniaque. Je me propose du reste, d'étudier en détail ce phénomène de la dissolution de la soie dans l'acide chlorhydrique ; la mesure des déviations du plan de polarisation pourra être d'une grande utilité dans ces recherches.

Il résulte, en résumé, des faits que je viens d'exposer, que les dissolutions des 2 parties constituantes principales de la soie du bombyx mori, grès de soie dans la soude, fibroïne dans l'acide chlorhydrique, exercent une action considérable sur la lumière polarisée. En reportant les valeurs obtenues pour les dissolutions, au grès et à la fibroïne solides, on trouve que ces deux substances sont fortement lévogyres et que leur pouvoir rotatoire est voisin de — 40°. Il sera intéressant de rechercher si la valeur de ce coefficient varie avec la provenance des différentes soies connues (soies asiatiques, soies sauvages, etc.).

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 3. — Sur une synthèse des nitriles non saturés

par M. Edmond FIQUET.

Le 13 juin 1890, j'ai présenté à la Société chimique de Paris un travail sur la polymérisation du chlorure de cyanacétyle obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cyanacétique.

J'ai été conduit à étudier l'action des aldéhydes sur cet acide et j'ai obtenu des produits de condensation.

J'ai préparé des combinaisons de l'acide cyanacétique avec les aldéhydes. Le procédé varie suivant le point d'ébullition de l'aldéhyde employée.

Avec l'aldéhyde benzylique, j'ai obtenu le corps :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CAz\\COOH\end{matrix}.$$

Pour le préparer, on chauffe le mélange à molécules égales vers le point d'ébullition de l'aldéhyde benzylique. La réaction s'opère et se continue sans qu'il soit nécessaire de chauffer davantage, il suffit de l'amorcer.

Par refroidissement, on obtient une masse cristalline, que l'on reprend par l'alcool pour avoir le corps pur.

Il est fusible à 180°, et répond à la formule $C^{10}H^7AzO^2$

		Théorie.
C	69.16	69.36
H	4.04	4.38
Az	8.01	8.09
O	18.79	18.49

Comme il ne se combine pas au brome, j'avais supposé qu'il pouvait répondre à une formule double, les deux molécules étant unies par la fonction éthylénique. J'en ai pris le poids moléculaire par la méthode cryoscopique : les nombres obtenus indiquent une formule simple.

Ce corps se conduit comme un composé saturé ; on doit probablement expliquer par la présence des groupements électronégatifs voisins la faculté qu'il possède de se conduire comme un composé saturé.

Par l'action de la potasse en solution aqueuse, j'ai obtenu d'abord de l'aldéhyde benzylique, puis du benzoate et du carbonate de potassium, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque pendant la réaction, la molécule se scinde sous l'influence de l'alcali agissant comme hydratant.

Lorsque l'on chauffe cet acide *benzylidène-cyanacétique* un peu au-dessus de son point de fusion, il perd les éléments de l'acide carbonique, que j'ai caractérisé par le précipité qu'il donne par l'eau de chaux et le chlorure de baryum ammoniacal, et le produit se transforme en nitrile cinnamique distillant entre 252-254°.

Ce nitrile fixe le brome, et, sous l'influence de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, se transforme en chlorhydrate d'ammoniaque et acide cinnamique fondant à 134°.

Ce corps est bien l'acide cinnamique, car il répond à l'analyse suivante :

		Théorie pour $C^9H^8O^2$.
C	72.509	72.97
H	5.79	5.405

L'ensemble de ces réactions assigne nettement au produit de condensation de l'aldéhyde benzylique avec l'acide cyanacétique la formule de constitution suivante :

$$C^6H^5-CH=C<\begin{matrix}CAz\\COOH\end{matrix}.$$

En étendant ces recherches, j'ai étudié l'action de l'aldéhyde métatoluique, de l'aldéhyde cinnamique et de l'aldéhyde éthylique sur l'acide cyanacétique.

Les produits de condensation obtenus sont analogues au précédent.

Il est nécessaire, pour obtenir la combinaison avec cette dernière aldéhyde, d'opérer en tube scellé pour atteindre une température beaucoup plus élevée que le point d'ébullition de l'aldéhyde.

Ces composés perdent de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur et se transforment en nitriles.

J'aurai l'honneur de présenter à la Société, dans un prochain mémoire, les propriétés de ces nitriles, et j'espère pouvoir tirer, par l'étude de ces composés, *un procédé général de synthèse des nitriles non saturés.*

J'avais déjà publié ces résultats sur la condensation de l'aldéhyde benzylique avec cet acide, lorsque j'ai appris, grâce à l'obligeance de M. Haller, que M. Carrick, de l'Université de Leipsig, travaillait sur un sujet analogue et avait publié une courte note dans le *Journal fur praktiche Chemie* du mois de juillet 1890. Je vais rappeler ce travail.

M. Carrick a obtenu par l'action du cyanacétate d'éthyle sur l'aldéhyde benzylique, en présence du sodium ou de l'éthylate de sodium, un produit de condensation *dont il n'a pas déterminé la constitution.*

Ce corps n'est pas susceptible d'être saponifié et de donner l'acide correspondant, et lorsqu'on le traite par les alcalis, même à froid, il y a scission de la molécule et transformation du composé en aldéhyde benzylique et carbonate de potassium.

Il importe que je montre la différence essentielle qui existe entre ce travail et le mien.

Tandis que M. Carrick obtient un éther non saponifiable, j'ai préparé, par un procédé différent, un acide libre qu'il suffit de décomposer par la chaleur pour le transformer par perte d'acide carbonique en nitrile non saturé. *L'éther de M. Carrick n'est pas susceptible d'une semblable transformation.*

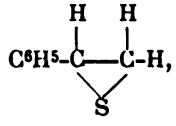
(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 4. — Sur la thiopinacone $C^{11}H^{14}S$; par MM. W. SPRING et J. van MARSENILLE.

On a préparé déjà un grand nombre de dérivés des homologues de la benzine renfermant un ou plusieurs groupes oxhydryles OH :

les substances de la série aromatique, à fonction d'alcools, ou même d'oxydes, paraissent bien connues aujourd'hui. Il n'en est pas de même des corps sulfurés. En dehors des dérivés du benzyle $C^6H^5CH^2$, dont la série est complète aujourd'hui, il n'y a guère à mentionner que cinq ou six substances sulfurées appartenant soit au xylène, soit au distyrol, soit au stilbène ou au dibenzyle.

Nous nous sommes proposé de combler cette lacune, autant que possible, en soumettant à l'action des sulfures et des sulfhydrates alcalins les dérivés halogénés des hydrocarbures de la série aromatique. Nous avons l'honneur de faire connaître à la Société chimique notre premier travail sur cet objet : il se rapporte à un dérivé sulfuré de l'éthylbenzène $C^6H^5.C^2H^5$, la *thiopinacoline*



qui est l'analogue de la pinacoline C^8H^8O obtenue par Wachendorff et Zincke (1) en faisant bouillir le glycol phénylique

$$C^6H^5.CH(OH).C(OH)H^2,$$

avec de l'acide sulfurique étendu.

Voici comment se forme la thiopinacoline.

Le bibromure de styrol $C^6H^5.CHBr\text{-}CH^2Br$ réagit très lentement avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, même à la température d'ébullition de l'alcool. Si l'on opère dans une autoclave, ou mieux encore, dans des tubes scellés, la réaction est complète après une trentaine d'heures, sous l'influence d'une température de 120 à 130°. Les tubes renferment, indépendamment du bromure de potassium, un liquide qui se divise en deux couches. L'une d'elles est de l'alcool tenant en solution un peu de la matière de la seconde couche, ainsi que l'excès de sulfhydrate de potassium ; l'autre couche est formée par un liquide oléagineux, légèrement jaunâtre, que l'analyse qualitative démontre être un dérivé de C, H et S sans la moindre trace de brome ou de potassium.

Ce corps n'a pas cristallisé, bien qu'il ait été abondonné pendant longtemps dans un mélange réfrigérant. Il ne résiste pas à la distillation ; même dans le vide relatif, il se décompose en abandon-

(1) *D. ch. G.*, t. **10**, p. 1003. — *Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 321.

nant, d'une manière continue, de l'acide sulfhydrique. Un courant de vapeur d'eau le décompose aussi.

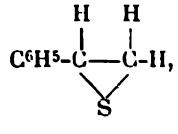
Un dosage du carbone, de l'hydrogène et du soufre a fourni des résultats compris entre C^8H^8S et $C^8H^{10}S^2$; on pouvait peut-être conclure à un mélange de ces corps.

Pour vérifier cette supposition, nous avons agité le corps brut avec une solution d'hydroxyde de potassium, dans l'espoir de voir le thioglycol phénylique $C^8H^{10}S^2$ se dissoudre dans la potasse. Nos prévisions ne se sont réalisées qu'en partie. La potasse dissout si peu de matière que l'on ne parvient à recueillir que peu de gouttes d'un liquide organique après neutralisation de l'alcali par l'acide chlorhydrique. En revanche, on constate, pendant le traitement à l'acide, un dégagement d'acide sulfhydrique. C'est que la potasse agit, sans doute pour décomposer le thioglycol en lui enlevant les éléments de l'acide sulfhydrique. Aussi avons-nous agité la matière carbonée avec une solution chaude de potasse, renouvelée de temps en temps, jusqu'à cessation de production de sulfure de potassium. Cette fois nous avons réussi, car nous sommes arrivés à une substance de composition constante qui a donné à l'analyse un résultat rationnel, comme le prouvent les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé pour C^8H^8S.
C.....	69.77	70.59
S.....	23.68	23.52
H.....	6.13	5.89
	99.58	100.00

A la vérité l'analyse laisse un peu à désirer sous le rapport de l'exactitude ; mais on doit tenir compte de l'impossibilité de purifier la matière par cristallisation ou par distillation.

Quoi qu'il en soit, nous pensons que l'on peut accepter la formule C^8H^8S et considérer la matière comme une thiopinacoline :



dérivant d'un thioglycol phénylique formé d'abord

$$C^6H^5.CH(SH)-CH^2(SH),$$

par perte de H^2S. Toutefois la formule C^8H^8S ne représente pro-

bablement pas la grandeur moléculaire de la thiopinacoline; celle-ci peut être un multiple de C^8H^8S : la faible volatilité de ce produit parle en faveur de cette hypothèse.

On connait déjà un dérivé de formule C^8H^8S ; mais il appartient au groupe du xylène (1) et il s'exprime par

$$C^6H^4\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}S,$$

c'est un corps distillant avec la vapeur d'eau et cristallisant à froid. Notre substance est donc un isomère de celle-là.

La thiopinacoline est complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, dans l'éther de pétrole, dans le sulfure de carbone et extrêmement soluble dans le benzène.

Sa densité à 16° est 1,0088. Elle a une odeur pénétrante mais qui ne rappelle pas celle des mercaptans.

Par oxydation, elle ne fournit pas d'acide sulfonique, mais bien de l'acide benzoïque; au moins c'est ainsi qu'elle réagit avec l'acide chromique. Elle se comporte, par conséquent, sous ce rapport, comme la pinacoline C^8H^8O.

Des essais faits en vue de réduire la pinacoline à l'état de mercaptan $C^6H^5.C^2H^4SH$, n'ont pas abouti.

(Liège, Institut de chimie.)

(1) Leser, *D. ch. G.*, t. **17**, p. 1821.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1891.

Présidence de M. A. GAUTIER.

Sont proposés pour devenir membres :

M. JUSTIN DUPONT, préparateur à la Sorbonne, 29, rue Durantin, présenté par MM. FRIEDEL et A. COMBES.

M. DE CHARPIN, 53, avenue Montaigne, présenté par MM. BOURGEOIS et BERTRAND.

M. BROCHET, préparateur à l'École de physique et de chimie, présenté par MM. ETARD et HANRIOT.

M. MOCHE, préparateur à l'École de physique et de chimie, rue Grenéta, présenté par MM. CAMBIER et HANRIOT.

M. BLONDEL, 5, rue Leverrier, présenté par MM. HAUTEFEUILLE et AUGER.

M. GASSELIN étudie l'action du fluorure de bore sur l'alcool méthylique. Il obtient une série de composés organiques renfermant du fluor et du bore.

Le premier étudié bout à 55°, c'est une monofluorhydrine $B\begin{matrix}Fl\\(OCH^3)^2\end{matrix}$ souillée de borate triméthylique.

Le second est cristallisé; il bout à 87° et fond à 41°,5, c'est une difluorhydrine $B\begin{matrix}Fl^2\\OCH^3\end{matrix}$, que le méthylate de sodium transforme en borate triméthylique $B\equiv(OCH^3)^3$.

L'auteur dose le fluor en décomposant la substance par l'azotate de calcium ammoniacal; il sépare un premier précipité de fluorure de calcium, puis un second par addition de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée et concentrée. Celle-ci est débarrassée de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et évaporée sur de la magnésie calcinée et pesée. L'augmentation de poids de cette dernière donne l'acide borique et par suite la proportion de bore.

Pour doser le bore dans les éthers boriques, il saponifie par une quantité d'alcali titré; il dose l'alcali libre avec le bleu Poirrier C.4.B. comme indicateur, qui se comporte avec l'acide borique comme avec les acides forts. Comme contrôle, l'auteur décompose l'éther borique par l'ammoniaque et évapore la solution de borate d'ammoniaque sur de la magnésie calcinée et pesée, comme ci-dessus.

Les deux méthodes donnent des résultats tout à fait comparables.

M. Auger a obtenu, par nitration de l'α-naphtylamine en solution sulfurique un dérivé mononitré identique avec la nitro-α-naphtylamine 1.5 de MM. Beïlstein et Kühlberg; il a de plus préparé, en nitrant l'acétyl-α-naphtalide, un dérivé binitré dont il continue l'étude.

M. L. Bourgeois, en chauffant de l'urée dans le vide à une température voisine de 125°, a observé la volatilisation de ce corps sans décomposition apparente et sa sublimation à l'état de cristaux identiques à ceux qu'on obtient par voie humide; les plus nets se présentent sous forme de tables carrées. La même sublimation s'effectue encore, mais bien plus lentement, lorsque l'urée est chauffée sous la pression ordinaire à la même température.

Le sulfocyanate d'ammonium chauffé dans le vide à une température voisine de son point de fusion se sublime sans altération sous forme de masses de cristaux indistincts. Quant à la sulfo-urée dans les mêmes conditions, elle fournit le même sublimé de sulfocyanate d'ammonium, mais pas de sulfo-urée sublimée.

M. Maquenne a constaté que le baryum chauffé au rouge dans un courant d'azote s'y combine en donnant un azoture qu'il n'a pu isoler à l'état de pureté; il a reconnu que ce corps se décompose au contact de l'eau avec formation d'ammoniaque.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 5. — Sur quelques dérivés organiques halogénés; par M. C. CHABRIÉ.

Depuis le 27 décembre 1889, j'ai publié quelques notes sur les *propriétés* des composés organiques halogénés. Les divers points

que j'ai étudiés demanderaient chacun à être développés davantage. Je pense pourtant que, présentés dans leur ensemble, les résultats obtenus offrent quelque intérêt ; c'est pourquoi je désire les résumer ici en les complétant par endroits, craignant d'être entraîné par des recherches d'un ordre différent avant d'avoir tiré les conclusions qui se dégagent de ce travail.

Au point de vue chimique, je me suis attaché à examiner comment se font les substitutions dans les chlorures de carbone, soit que ces substitutions portent sur les atomes de chlore, soit sur le carbone lui-même. C'est ainsi que j'ai cherché à remplacer ces atomes de chlore par des radicaux gras et aromatiques, et par des atomes de fluor; c'est ainsi que j'ai réussi à substituer le bore au carbone. De plus, lorsque j'ai eu obtenu des composés halogénés nouveaux par un procédé facile, je me suis appliqué à étudier leur saponification.

Cette propriété était intéressante à un double point de vue : en ce qui concerne la chimie pure, elle pouvait donner un moyen d'obtenir des hydrates qui ne s'obtiennent pas facilement par la saponification des composés halogénés déjà connus ; au point de vue physiologique elle n'était pas indifférente, puisque j'ai démontré que cette saponification se faisant par la chaux à froid pouvait peut-être se faire dans le sang, milieu alcalin, qui contient des sels de chaux, lorsqu'on le met en contact avec les produits dont j'ai étudié l'action antiseptique.

Enfin, j'ai terminé en m'efforçant de montrer comment varie le pouvoir antiseptique de quelques gaz fluocarbonés décrits dans cette note et leur action irritante; ces propriétés étant fonction du nombre des atomes de fluor et de la structure de la molécule elle-même.

I. — *Substitution des radicaux gras aux atomes de chlore du tétrachlorure* CCl^4.

J'ai étudié (en collaboration avec M. Guye) l'action du chlorure de carbone sur l'éther malonique monosodé.

Pour cela on a mêlé $4^{gr},6$ de sodium avec 78 grammes d'alcool absolu en refroidissant le mélange de temps en temps. Lorsque tout le sodium a été dissous, on a fait tomber cet alcoolate alcalin sur de l'éther malonique. L'éther était contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant de Liebig et l'alcoolate arrivait par un entonnoir à robinet.

On a opéré sur 32 grammes d'éther malonique.

4^{gr},6 de sodium représentent 1 atome de sodium si 32 grammes d'éther malonique représentent 1 molécule de ce composé. Cette opération achevée, on a versé par le même entonnoir à robinet 3^{gr},9 de tétrachlorure de carbone, soit une molécule de chlorure pour 4 molécules de l'éther sodé.

Il s'est déposé une matière blanc-jaunâtre. On a fait bouillir au bain-marie, puis on a jeté le contenu du ballon dans l'eau.

Le liquide a été épuisé par l'éther. L'éther a été séparé de l'eau, puis séché pendant vingt heures par le chlorure de calcium; enfin, filtré et évaporé dans le vide. Il a laissé comme résidu un corps blanc cristallin qui, placé sous la cloche à acide sulfurique, se présente sous un aspect légèrement sirupeux. C'est l'éther pentane-symétrique-octo-carbonique.

La réaction qui s'est effectuée est exprimée par l'équation :

$$4\left[CHNa<\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{matrix}\right] + CCl^4 = C[CH(CO^2C^2H^5)^2]^4 + 4NaCl.$$

Comme l'état physiqne de viscosité sous lequel cet éther a été obtenu après dessiccation n'était pas avantageux pour en faire l'analyse, on l'a saponifié et c'est son sel de potassium qu'on a analysé. Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe et correspond à la formule $C[CH(CO^2K)^2]^4$.

Ce que cette réaction nous apprend c'est qu'on peut substituer aux 4 atomes de chlore du chlorure CCl^4 les 4 restes de l'éther malonique monosodé lorsqu'on y a retranché l'atome de sodium.

Il serait intéressant de chercher à obtenir l'éther monosodé correspondant à ce nouvel éther, composé dont la formule serait $C[CNa(CO^2H^5)^2]^4$ et de le soumettre à l'action du tétrachlorure de carbone. Mais je me suis arrêté à cette première synthèse dans la série grasse, qui nous a fait connaître l'éther d'un acide octabasique intéressant, me proposant d'étudier comment les radicaux aromatiques se substitueraient aux atomes de chlore de CCl^4.

II. — *Substitution des radicaux aromatiques aux atomes de carbone du tétrachlorure* CCl^4.

J'ai chauffé, en tube scellé, pendant une heure à 125-150°, 3^{gr},5 de tétrachlorure de carbone avec 9^{gr},3 de phénate de soude récemment préparé et bien blanc.

J'ai obtenu une masse fortement colorée en rouge, insoluble dans la benzine, mais assez soluble dans l'eau. Sa couleur rappelle celle *de l'aurine et cette* solubilité dans l'eau ne doit pas faire rejeter l'idée

que ce serait ce composé qui ait pris naissance, car la masse rouge obtenue est fortement alcaline à cause de la présence d'un excès de phénate de soude.

On a traité cette solution alcaline par l'acide chlorhydrique pour mettre le phénol du phénate de soude en liberté et on a ajouté assez d'eau pour dissoudre le phénol. On a épuisé le résidu par l'éther, qui dissout l'aurine et des traces de phénol; puis, après avoir chassé l'éther par évaporation, on a repris par la benzine, qui dissout le phénol et laisse déposer une faible quantité de cristaux rouge-jaunâtre fondant vers 200°.

J'ai constaté que la solution alcaline de ce corps, traitée par la poudre de zinc, se décolore pour donner un leuco-dérivé.

Cette dernière propriété et l'action de tous les dissolvants, eau, éther, benzine, alcali, jointe aux colorations caractéristiques observées, soit à l'état solide soit à l'état de dissolution, pourraient suffire à caractériser cette matière colorante, mais on peut donner d'autres raisons de sa formation.

En effet, lorsque le phénate de soude réagit sur le chlorure de carbone, il peut se former le composé intermédiaire :

$$\begin{matrix} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^4OH \\ Cl \end{matrix}.$$

Mais comme on opère en présence d'un alcali, il se sépare de l'acide chlorhydrique et il reste :

$$\begin{matrix} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^4 \\ \text{———} \end{matrix}\!\!>\!O,$$

qui est l'aurine.

On sait de plus qu'en traitant le chlorure de carbone CCl^4 par le phénol en présence du chlorure de zinc, M. Friedel a obtenu l'aurine (expérience de cours).

De l'ensemble de ces faits on peut tirer cette conclusion que, dans la série aromatique, on ne peut pas remplacer les 4 atomes de chlore du tétrachlorure de carbone par 4 restes organiques comme on a pu le faire dans la série grasse. Cette conclusion est à rapprocher de la substitution des groupes phényles dans CCl^4 qui, comme on le sait[1], ne peut jamais se faire complètement, le produit ultime étant $C.Cl.(C^6H^5)^3$.

(1) FRIEDEL et CRAFTS [*Ann. chim. phys.* (6), t. 1, p. 497]. — HEMILIAN, *D. ch. G.*, t. 11, p. 837). — E. et O. FISCHER (*Liebig's Ann. Chem.*, t. 194, p. 257).

III. — *Substitution du fluor au chlore des chlorures de carbone.*

Méthode de synthèse. — Le procédé consiste à chauffer *en tube de verre de Bohême scellé* à la lampe, pendant un temps variable suivant les cas, mais ne dépassant jamais deux heures, les proportions théoriques de fluorure d'argent et du chlorure de carbone correspondant au fluorure qu'on veut obtenir.

Méthode pour déterminer la densité des gaz fluocarbonés obtenus. — On introduit dans un tube de Bohême les proportions théoriques de fluorure d'argent et de chlorure de carbone, *puis on fait le vide*, et on scelle le tube à la lampe, on le chauffe comme je viens de l'indiquer. Ensuite on le pèse et on l'ouvre sous la cloche destinée à recueillir le gaz ; on le referme à la lampe et on le pèse de nouveau.

En mesurant le volume du gaz dans l'éprouvette et en ayant son poids par la différence du poids du tube dans les deux pesées, on pouvait calculer la densité.

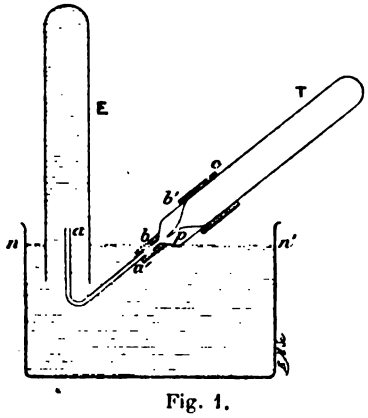


Fig. 1.

Pour éviter le contact, avec le liquide sur lequel on recueillait le gaz, du tube qu'il fallait ouvrir, puis fermer et peser, on a eu recours au dispositif suivant (*fig.* 1).

Un tube de verre de petit diamètre *a a'* est relié par un tube de caoutchouc *a' b* à un gros tube de verre *bb'* aminci en *b* et large en *b'*.

Lorsqu'on veut recueillir le gaz contenu dans le tube scellé T, on l'introduit dans le tube de caoutchouc *b'c* dans lequel il entre à frottement dur.

Une fois qu'il est introduit ainsi, on brise la pointe *p* en l'appuyant légèrement sur la paroi résistante du tube *bb'* et le gaz contenu dans le tube T se dégage dans l'éprouvette graduée.

L'éprouvette E est pleine de liquide. Lorsque le gaz se dégage, il chasse dans cette éprouvette l'air compris entre la partie *b'* du tube *bb'* et le niveau *nn'* du liquide de la cuve. Donc, ce n'est pas le gaz pur qui pénètre en E, mais, si on s'est assuré que l'air n'avait pas d'action sur le gaz, la lecture est exacte, car le volume est bien celui qui correspond au poids du gaz sorti du tube T.

Tétrafluorure CFl^4. — On a chauffé $5^{gr},1$ de fluorure d'argent avec $1^{gr},55$ de chlorure de carbone CCl^4 à 220° pendant deux heures.

Le tube est à peine attaqué à cette température. On a obtenu un gaz peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, soluble dans la benzine et que j'ai dissous dans de la potasse alcoolique.

On a constaté d'abord qualitativement qu'il contenait du carbone, en mettant l'acide carbonique en liberté au moyen de l'acide acétique, dans cette solution alcaline avec laquelle le gaz s'est combiné pour donner du carbonate et du fluorure de potassium, réaction qui peut être représentée par l'équation

$$CFl^4 + 6KOH = CO^3K^2 + 4KFl + 3H^2O.$$

La présence du fluor a été mise en évidence au moyen du chlorure de calcium, qui a donné un précipité de fluorure de calcium.

Pour déterminer la formule de ce gaz, j'ai mesuré le volume d'acide carbonique fourni par la décomposition d'un volume donné du gaz.

Ces deux volumes devaient être égaux si le gaz avait pour formule CFl^4.

	Volumes lus	
	du gaz.	de l'acide CO^2.
	cc	cc
I.....	57,01	56.07
II.....	27,36	26,67

Cette expérience établit déjà la teneur en carbone du produit. Restait à doser le fluor; mais comme j'ai reconnu, dans d'autres circonstances, que le dosage du fluor, à l'état de fluorure de calcium, n'était pas d'une précision satisfaisante, j'ai pensé que j'établirais mieux la composition de ce corps en prenant sa densité.

Après les corrections de pression et de température nécessaires, j'ai trouvé :

	Trouvée.	Calculée pour CFl^4.
Densité.	2.90	3.05

Connaissant la densité, après avoir jaugé le volume du tube où s'était effectuée la réaction, je pouvais calculer le rendement.

J'ai trouvé que j'avais obtenu un rendement aussi voisin que possible du rendement théorique.

Bifluorure C^2Fl^4. — En faisant réagir, dans les mêmes condi-

tions, le chlorure C^2Cl^4 sur le fluorure d'argent, on a obtenu le fluorure C^2Fl^4, dont on a déterminé la densité.

	Trouvée.	Calculée pour C^2Fl^4.
Densité.....	3.43	3.46

Le gaz absorbé par la potasse ne donne pas d'acide carbonique par addition ultérieure d'acide acétique, ce qui se comprend, car il doit former avec cet alcali non pas un carbonate, mais un glyoxylate de potassium.

Fluoroformé $CHFl^3$. — En substituant aux chlorures de carbone précédents le chloroforme, et en le chauffant de la même manière avec le fluorure d'argent, on a obtenu le fluoroforme $CHFl^3$. Comme les deux composés fluocarbonés décrits plus haut, le fluoroforme est un gaz incolore, d'une odeur particulière, peu soluble dans la potasse aqueuse, mais soluble dans la potasse alcoolique, avec laquelle il donne du formiate de potasse :

$$CHFl^3 + 4KOH = H.CO^2K + 3KFl + 2H^2O.$$

Cette réaction établit sa formule, si on la complète par la connaissance de la densité de ce gaz.

	Trouvée.	Calculée pour $CHFl^3$.
Densité.....	2.41	2.43

Fluorure de méthylène CH^2Fl^2. — On chauffe à 180° pendant une demi-heure 1gr,70 de chlorure de méthylène avec 5gr, 08 de fluorure d'argent.

Pour analyser le gaz obtenu, je l'ai traité par la potasse alcoolique, qui l'a absorbé, puis par l'acide acétique et le permanganate de potasse, qui oxyde l'aldéhyde formique qui a dû prendre naissance avec la potasse alcoolique.

L'acide acétique met en liberté l'acide carbonique formé par cette oxydation et permet de doser le carbone contenu dans ce gaz d'une manière rapide et exacte.

Je me suis assuré que l'alcool de la potasse alcoolique ne donnait pas d'acide carbonique avec le permanganate dans les limites de temps et de concentration des liquides de l'expérience.

J'ai constaté que les volumes de fluorure analysé et d'acide carbonique produit étaient égaux, ce qui devait être, si l'on avait obtenu le corps CH^2Fl^2.

On a déterminé la densité du fluorure de méthylène.

	Trouvé..	Calculée pour CH^2Fl^2.
Densité.....	1.82	1.80

Fluorure d'éthylène : $C^2H^4Fl^2$. — En décrivant les préparations des composés que j'ai obtenus, j'ai insisté sur l'action de la potasse, qui les saponifiait plus ou moins facilement.

J'ai pensé qu'on arriverait à un meilleur résultat en les traitant par l'eau de chaux, et qu'un moyen d'obtenir les alcools d'atomicité supérieure consistait à saponifier leurs fluorhydrines.

J'ai appliqué cette réaction à un nouveau composé, le fluorure d'éthylène.

Pour le préparer on a chauffé à 200°, dans un tube de verre de Bohême scellé, $1^{gr},88$ de bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ avec $2^{gr},54$ de fluorure d'argent. L'action commence à froid.

	Trouvée.	Calculée.
Densité.....	2.4	2.3

L'eau de chaux l'absorbe à froid.

$$C^2H^4Fl^2 + Ca(OH)^2 = \underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + CaFl^2.$$

Le fluorure de calcium est facile à caractériser. Pour montrer la formation du glycol, j'ai traité sa solution aqueuse par l'acide iodhydrique à chaud.

Il s'est déposé un corps solide organique iodé, que j'ai reconnu être l'iodure d'éthylène.

La tribromhydrine de la glycérine qui a été préparée et qui m'a été offerte par M. Lespieau, réagit également sur le fluorure d'argent.

La réaction entre le fluorure d'argent et les chlorures organiques n'est pas nouvelle dans la science, mais d'après les faits précédents je crois pouvoir conclure que le mode opératoire décrit n'est pas sans quelque avantage. L'usage des tubes scellés constitue une bonne manière de préparer les fluorures de carbone. Le contact intime des deux corps mis en présence permet d'augmenter la rapidité de l'opération, d'assurer un rendement avantageux sans avoir d'appareil spécial à surveiller, et de pouvoir opérer sur de faibles quantités de substance. Quant à la formation de fluorure de silicium provenant de l'attaque du verre, elle est toujours très faible, ainsi que j'ai pu m'en rendre compte. Mais elle ne serait pas un inconvénient sérieux pour la pureté de ces gaz, puisqu'ils sont presque insolubles dans l'eau, qui détruirait de suite le fluorure de silicium qui pourrait les souiller.

Le fluorure d'argent a été préparé par le procédé de Gore (1) et obtenu à l'état anhydre avec les précautions décrites dans le travail de M. Güntz sur les fluorures (2). Pourtant j'ai employé souvent aussi du fluorure d'argent du commerce, qui a, dans bien des cas, suffi à obtenir le résultat désiré.

On peut donner une explication logique de la réaction générale décrite plus haut, depuis que M. Güntz a montré que la chaleur de formation du fluorure d'argent anhydre, calculée par lui égale à $25^{cal},6$, est plus faible que celle du chlorure d'argent anhydre, qui est égale à $29^{cal},2$.

La chaleur de formation du fluorure de potassium anhydre étant supérieure à celle du chlorure, d'après les recherches de M. Güntz, on comprend qu'il ne puisse remplacer le fluorure d'argent dans les préparations précédentes.

Mais les fluorures de sodium et d'ammonium anhydres sont formés avec un dégagement de chaleur inférieur à celui de leur chlorure (3).

J'ai recommencé l'étude des doubles décompositions entre le chlorure de carbone CCl^4 et les fluorures alcalins.

J'ai constaté que le fluorure de potassium et celui de sodium ne donnaient aucun résultat.

J'explique le fait observé avec le second par la fixité du fluorure NaFl, tandis que le fluorure d'argent est dissociable en partie par la chaleur, comme l'a constaté Gore (4).

Le fluorure d'ammonium réagit sur le chlorure CCl^4, conformément aux prévisions thermo-chimiques, mais l'action est moins nette et moins complète qu'avec le fluorure d'argent.

Je crois convenable de citer ici les noms des chimistes qui se sont occupés de l'étude des composés organiques fluorés. Ce sont, (par ordre alphabétique) :

Berthelot, *C. R.*, t. **110**, p. 279.
Coppola, *G.*, t. **13**, p. 522.
Dumas et Peligot, *A.*, t. **15**, p. 59.
Frémy, *C. R.*, t. **38**, p. 395 et t. **40**, p. 907. — *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. **17**, p. 23.
Gore, *Chem. news.*, t. **24**, p. 291. — *Bull. Soc. chim.*, t. **17**, p. 33 et t. **14**, p. 38. — *Dict. de chimie de Würtz*, 1er suppl., t. **1**, p. 199.

(1) Gore, *Bull. Soc. chim.*, t. **14**, p. 38.
(2) Guntz, *Ann. de chim. et de phys.*, 6e série, t **3**, p. 43; 1884.
(3) Guntz, *loc. cit.*, p. 33 et 34.
(4) Gore, *Dict. de chimie de Würtz*, 1er suppl., 2e fasc., p. 199.

E. Guenez, *C. R.*, t. **111**, p. 681.
Guenez et Meslans, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **3**, p. 244.
Meslans, *C. R.*, t. **106**, p. 352; t. **110**, p. 717; t. **112**, p. 882. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. **3**, p. 243.
Moissan, *C. R.*, t. **107**, p. 260 et 992; t. **110**, p. 276 et 951. — *Bull. Soc. chim.* (3), t. **3**, p. 242. — *Conf. de la Soc. chim. de Paris*, 1887-1888, p. 23. — *Comptes rendus des séances de la Soc. phys.*, 17 janvier 1890.
Paterno et Oliveri, *G.* t. **19**, p. 91 et 93, et *G.*, t. **13**, p. 534 et 535.
Villars, *C. R.*, t. **111**, p. 183 et 302.
Walloch, *A.*, t. **235**, p. 266.
Young, *Chem. soc.*, t. **39**, p. 490.

Enfin, je rappelle mes précédentes communications sur les mêmes sujets.

C. R., t. **110**, p. 279 et 1202; t. **111**, p. 717 et 718.
Bull. Soc. chim. (3), t. **3**, p. 241 et 244.

IV. — *Étude sur l'antisepsie des gaz fluocarbonés.*

(Cette partie a été faite au laboratoire de M. le professeur Guyon, à l'hôpital Necker).

J'ai d'abord cherché à constater si le fluorure de méthylène aurait le pouvoir de s'opposer au développement d'une bactérie pyogène et même de détruire cette bactérie découverte dans les urines par M. le professeur Bouchard (1), étudiée par M. Clado, et caractérisée comme microbe des accidents infectieux de l'appareil urinaire par MM. Albarrau et Hallé (2), élèves de M. le professeur Guyon.

Je pris une urine contenant quelques colonies de la bactérie pyogène très pure que voulut bien me donner mon collègue M. Hallé, et je plaçai une portion de cette urine dans une éprouvette contenant de l'air mélangé de son volume de fluorure de méthylène, et une autre portion dans une éprouvette contenant de l'air seul. Les deux éprouvettes étaient plongées dans le mercure. Ces deux échantillons d'urine étaient dans les mêmes conditions relativement à la présence du mercure et de l'air confiné.

Je les abandonnai vingt-quatre heures à la température de 35°; ensuite je prélevai une goutte de la première urine, que j'introduisis dans un tube contenant un bouillon de culture aseptique, et j'en fis autant pour la deuxième.

(1) *Leçons sur le ralentissement de la nutrition*, p. 251.
(2) *Bulletin de l'Académie de médecine.*

Je mis ces deux ballons à cultiver à l'étuve pendant vingt-quatre heures, puis quarante-huit heures, et je constatai que la deuxième contenait une colonie florissante de la bactérie pyogène, tandis que la première n'avait pas cultivé.

Or, d'après MM. Albarran et Hallé, douze heures suffisent au développement de la bactérie étudiée.

Depuis, j'ai varié les conditions de l'expérience, dans le but d'éviter complètement la présence du mercure. J'ai rempli de gaz mêlé d'air un tube contenant une urine où se développait la bactérie, et j'ai placé ce tube dans l'étuve à 35° pendant vingt-quatre heures. Ensuite, j'ai cherché à cultiver avec cette urine dans la gélatine et dans l'agar.

Deux tubes de gélatine ont été soumis à la température de 22° pendant huit jours, deux tubes d'agar à la température de 35° pendant quatre jours.

Dans aucun de ces tubes, il ne s'est développé de colonies.

De ces faits, je crois pouvoir conclure que le fluorure de méthylène possède le pouvoir de s'opposer au développement de la bactérie de l'infection urinaire et même de la détruire en plein développement.

Mais pour que cette propriété pût recevoir une application efficace dans les maladies des voies urinaires, il fallait savoir si le gaz n'avait pas une action irritante.

Pour le constater, nous avons, M. le Dr Petit et moi, fait arriver le gaz sur la membrane digitale d'une grenouille vivante et sur son mésentère. Nous n'avons pas observé d'action irritante sur ces tissus. En tout cas, ce que ce premier examen nous a appris, c'est que l'action d'un courant de ce gaz ne produit d'autre effet que celui d'un simple courant d'air.

Des expériences faites par M. Lapicque sur l'action de ce gaz sur le mésentère d'un lapin, beaucoup plus sensible que celui de la grenouille, ont donné pareillement des résultats satisfaisants sur son action non irritante.

J'ai cherché à étudier l'action bactéricide du fluorure de méthylène sur d'autres microbes.

Ce composé ne possède pas le pouvoir de détruire la bactérie du charbon, mais s'oppose au développement de la tuberculose.

Des cultures de tuberculose qui m'ont été données par M. le Dr Roux ont été tuées par un séjour de vingt-quatre heures dans un mélange d'air et de fluorure de méthylène à parties égales.

Je m'en suis assuré en cherchant ensuite à semer ces cultures mortes sur agar glycériné et en prolongeant le séjour de ces

nouveaux tubes dans les étuves à 38° pendant plusieurs semaines.

Le *fluorure d'éthylène* laissé vingt heures en contact avec diverses cultures ne paraît pas avoir tué les microbes qui appartenaient aux espèces suivantes : staphylococcus aureus, pyocyanique, charbon, pyogène (urinaire).

De plus, des essais faits sur les grenouilles semblent indiquer que ce gaz est légèrement irritant.

Enfin, il est intéressant de rechercher comment varie la puissance antiseptique des gaz fluocarbonés relativement à leur action irritante.

Si je compare quelques-uns des gaz dont j'ai donné la préparation, à l'état de pureté

$$CFl^4, \quad CHFl^3, \quad CH^2Fl^2, \quad C^2H^4Fl^2,$$

je constate que l'action irritante décroît du premier au troisième, ce qui s'explique par la diminution du nombre des atomes de fluor. Le quatrième devrait, à ce titre, être moins irritant encore, mais il appartient à la famille des fluorhydrines, qui, comme les chlorhydrines, sont irritantes, d'où je conclus que :

1° Quand, dans un corps de la formule CX^4, on remplace des atomes liés au carbone par du fluor sans aller jusqu'à CX^3Fl, qui serait une fluorhydrine, la puissance irritante varie en sens inverse du nombre des atomes substitués;

2° La puissance antiseptique est assez grande dans le corps CH^2Fl^2, qui tue la bactérie pyogène urinaire et celle de la tuberculose, et qui possède en plus la propriété de n'être pas irritante;

3° Que $C^2H^4Fl^2$, qui possède moins de fluor que CH^2Fl^2, n'est plus antiseptique, mais est irritant, ce qui prouve que l'arrangement des atomes est aussi important que leur nombre pour ce genre d'étude et de considérations.

V. — *Substitution du bore au carbone dans les composés halogénés.*

Le bore amorphe, chauffé en tube scellé, vers 200-250°, réagit sur quelques chlorures de carbone.

Avec CCl^4, on obtient beaucoup de chlorure de bore ;

avec C^2Cl^4, la réaction marche moins bien;

Avec C^6Cl^6, je n'ai rien obtenu;

Avec CCl^4, mêlé au fluorure d'argent et additionné de bore amorphe, j'ai vu se produire des gaz fluorés et chlorés contenant du bore et du carbone ainsi qu'un dépôt de ces deux métalloïdes et une petite quantité d'argent métallique.

On voit donc qu'on réalise la réaction représentée par l'équation

$$3CCl^4 + 4Bo = 2(Bo^2Cl^6) + 3C.$$

L'acide borique donne des réactions analogues permettant d'obtenir des oxydes organiques.

Avec le bibromure d'éthylène et la tribromhydrine de la glycérine, j'ai obtenu beaucoup de bromure de bore, en opérant à 250°, toujours en tube scellé. Je pense que la réaction avec le bromure d'éthylène a dû donner de l'oxyde d'éthylène.

Cette réaction rapproche le bore des métaux. On sait en effet qu'A. Greene a obtenu l'oxyde d'éthylène (1) par la réaction suivante :

$$C^2H^4Br^2 + Na^2O = 2NaBr + C^2H^4O,$$

en opérant à 180°.

On sait aussi qu'A. Eltekoff a donné un procédé de préparation du glycol par l'oxyde de plomb chauffé à 115° avec de l'eau et du bibromure d'éthylène.

On peut encore rapprocher de ces faits la reproduction de la glycérine réalisée par M. Berthelot par l'action de l'eau sur sa chlorhydrine.

Conclusions. — De l'ensemble des faits énumérés dans ce travail on peut tirer les conclusions suivantes :

1° On peut substituer aux 4 atomes de chlore de CCl^4 les 4 restes de 4 molécules d'éther malonique monosodé (privés de leur atome de sodium).

On a *obtenu ainsi un acide nouveau octobasique.*

2° Lorsqu'on cherche à substituer les 4 restes de 4 molécules de phénate de sodium (privés de leur atome de sodium) aux 4 atomes de chlore de CCl^4, on ne peut y réussir à cause du départ d'acide chlorhydrique dans une molécule intermédiaire, départ favorisé par l'alcalinité de milieu.

Mais on a *réalisé ainsi une synthèse de l'aurine.*

3° Lorsqu'on traite les composés organiques halogénés par le fluorure d'argent en tube scellé, on obtient, en général, les fluorures correspondants.

On a ainsi *obtenu les cinq corps suivants :*

$$CFl^4, \quad C^2Fl^4, \quad CHFl^3, \quad CH^2Fl^2, \quad C^2H^4Fl^2.$$

4° On a montré que le fluorure de méthylène est antiseptique et non irritant; qu'il détruit le bacille de la tuberculose et la bac-

(1) *C. R.*, t. 85, p. 624.

térie pyogène urinaire; que $C^2H^4Fl^2$ ne possédait pas ces propriétés, et on a examiné comment le nombre des atomes de fluor et l'arrangement des atomes dans la molécule faisaient varier son action physiologique.

5° On a montré que les fluorures obtenus étaient, en général, saponifiables par la potasse alcoolique, et on a insisté sur la saponification par la chaux à froid du fluorure d'éthylène, qui a *fourni une synthèse du glycol.*

6° Enfin, on a montré les substitutions réciproques entre le bore et le carbone dans les composés halogénés et oxydés.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 6. — Sur un mode de préparation du carvacrol; par M. A. REYCHLER.

L'action de l'acide phosphorique cristallisé sur le carvol est brusque et presque toujours accompagnée d'une espèce d'explosion (1). Pour diminuer le danger, on a recommandé d'étendre le carvol de son volume d'essence de carvi, ou même de traiter directement cette essence, et de ne faire intervenir qu'une proportion très modérée d'acide phosphorique (2). Mais, même dans ces conditions, la réaction reste tumultueuse, et je ne serais guère tenté d'en faire l'essai en mettant en œuvre quelques kilogrammes de matière en une opération.

Si l'on essaye de remplacer le carvène (de l'essence de carvi) par de l'acide acétique cristallisable, on reconnaît bien vite que l'on est très limité dans l'emploi de ce nouveau moyen de dilution : parce que le point d'ébullition du mélange doit permettre d'atteindre 160 à 180°, température à laquelle l'acide phosphorique provoque la transposition moléculaire du carvol en carvacrol. Dans un essai de ce genre, fait en un ballon surmonté d'un large tube réfrigérant, avec 60 grammes de carvol, 9 grammes d'acide acétique et 4 grammes d'acide phosphorique cristallisé, la réaction s'est déclarée brusquement vers 170°, et l'explosion a projeté au plafond non seulement les deux cinquièmes de la matière traitée, mais encore le thermomètre qui reposait librement sur le fond du ballon.

J'ai renoncé dès lors à traiter directement le carvol, et me suis adressé au chlorhydrate correspondant.

(1) Völckel, *Annalen*, t. **85**, p. 246. — Kekulé et Fleischer, *Berichte d. D. ch. G.*, t. **6**, p. 1008. — Kretsler, *Berichte*, t. **18**, p. 1701.

(2) Kekulé et Fleischer, *loc. cit.* — Lustig, *Berichte*, t. **19**, p. 12.

Goldschmidt et Kisser (1) ont trouvé que lorsqu'on essaye de distiller le chlorhydrate de carvol, il y a décomposition avec dégagement d'acide chlorhydrique. Ces auteurs n'ont pas poussé plus loin l'étude des produits de dédoublement.

En chauffant du chlorhydrate de carvol, j'ai pu constater que la température marquée par un thermomètre plongé dans le liquide s'élève graduellement à mesure que l'acide chlorhydrique se dégage, et que la matière liquide finit par distiller en deça de 245°, en ne laissant qu'un faible résidu résinifié. Une ou deux rectifications suffisent pour transformer le produit brut en un carvacrol déjà assez pur, distillant de 232 à 237°, soluble dans une solution de potasse caustique, mais retenant cependant encore une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

La transformation du chlorhydrate de carvol en acide libre et carvacrol est rendue beaucoup plus facile et plus complète par la présence de certains acides ou de certains chlorures métalliques ou métalloïdiques (2). Sous l'influence du chlorure de zinc, par exemple, le dédoublement s'achève à une température relativement très basse.

Dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux, je mets une quantité quelconque de chlorhydrate de carvol et une minime quantité de chlorure de zinc bien sec (un cinquantième du poids du carvol suffit amplement). J'ajoute le plus souvent une certaine quantité d'acide acétique cristallisable (le tiers ou la moitié du poids du carvol). Cet acide contribue à régulariser l'action, mais ne constitue pas une addition nécessaire. Le dégagement de l'acide chlorhydrique commence vers 95° et s'achève vers 110 à 120° : l'opération ne dure qu'une vingtaine de minutes. Je sépare la majeure partie de l'acide acétique par distillation, le restant de cet acide et le chlorure de zinc par lavages à l'eau, et j'obtiens ainsi un carvacrol brut qui, à la rectification, passe presque totalement à la température voulue et ne laisse qu'un faible résidu de matière résinifiée. Celle-ci provient probablement de la polymérisation d'une certaine quantité de carvène renfermée dans le carvol employé. J'ai, en effet, toujours opéré sur du carvol retiré de l'essence de carum carvi par simple distillation, et non par extraction chimique à l'état de sulfhydrate. Néanmoins, j'ai obtenu jusqu'à 90 0/0 de rendement.

La purification du carvacrol obtenu se fait le mieux par disso-

(1) *Berichte d. D. ch. G.*, t. **20**, p. 488.
(2) Procédé breveté.

lution dans un excès de soude caustique étendue. Une petite quantité d'huile reste insoluble (probablement du dicarvène).

Le zinc en poudre et même l'étain finement granulé exercent une action semblable à celle du chlorure de zinc. Sous l'influence de l'acide chlorhydriqne, ces métaux commencent à passer à l'état de chlorures.

Elles sont nombreuses les substances qui peuvent servir à faciliter la décomposition du chlorhydrate de carvol. Je ne citerai plus que les acides sulfurique et phosphorique, auxquels on peut évidemment substituer les chlorures acides correspondants. L'acide phosphorique agit presque aussi énergiquement que le chlorure de zinc ; mais la transformation ne s'achève qu'à une température plus élevée, atteignant bien 160 à 170°.

L'avantage de ce nouveau mode de préparation du carvacrol réside dans le calme absolu avec lequel se fait la réaction. Et ce calme s'explique si l'on considère *que la chaleur dégagée par la transposition moléculaire du carvol en carvacrol se trouve diminuée de toute l'énergie à dépenser pour la libération de l'acide chlorhydrique combiné au carvol.*

Décomposition du chlorhydrate de carvol par la potasse caustique. — J'ai chauffé au bain-marie, pendant une couple d'heures, un mélange de 20 grammes de chlorhydrate de carvol, 10 grammes de potasse caustique et 20 grammes d'alcool. L'enlèvement de l'acide chlorhydrique a été complet. Par les moyens ordinaires (lavages à l'eau, extraction par l'éther, dessiccation, évaporation de l'éther), j'ai obtenu un liquide épais, insoluble dans la potasse, possédant une odeur assez différente de celle du carvol. A la distillation, ce liquide a passé, pour un tiers environ, de 215 à 230° (carvol ?), puis la température a monté très rapidement jusqu'à 270°. J'ai alors arrêté l'opération et trouvé dans la cornue un fort résidu résinifié.

Les produits de cette décomposition n'ont pas été étudiés à fond.

En solution aqueuse, faiblement alcoolisée, la potasse caustique agit de la même manière, mais provoque moins de résinification. Le produit distillant de 210 à 230° est alors relativement abondant. J'ai constaté que ce produit absorbe vivement un peu plus qu'une molécule d'acide chlorhydrique gazeux, en donnant un liquide brun, absolument semblable au chlorhydrate de carvol.

Carvacrol et chlorure ferrique. — Une solution étendue de carvacrol dans de l'alcool fort, additionnée de quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure ferrique, prend tout simplement la teinte de ce réactif. Cette teinte passe au vert par l'addi-

tion d'un peu d'eau, et cela d'autant mieux que le carvol est plus prédominant par rapport au chlorure ferrique. Cet état de choses explique comment on a pu donner à ce sujet les renseignements contradictoires signalés par E. Jahns (*Berichte*, t. **15**. p. 807).

N° 7. — Sur quelques dérivés du carvacrol; par M. A. REYCHLER.

Thymoquinone. — Pour préparer cette substance, Liebermann et Ilinski (*Berichte d. D. ch. G.*, t. **18**, p. 3194) partent du thymol et le transforment successivement en nitrosothymol, amidothymol et thymoquinone. Rendement: 60 0/0 du poids de la matière première.

J'atteins un rendement supérieur en prenant le carvacrol pour point de départ, et en suivant une voie plus directe.

L'oxydation du carvacrol au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate exige, pour une molécule $C^{10}H^{14}O$, deux tiers de molécule de bichromate et huit tiers de molécule d'acide sulfurique.

Je commence par préparer l'acide p.-carvacrolsulfonique en faisant agir l'acide sulfurique sur le carvacrol. Le mélange s'échauffe modérément, et donne par refroidissement une masse cristalline d'acide sulfoné, noyée dans un excès d'acide sulfurique libre. Après quelques heures de repos, je fais de ce mélange une solution aqueuse de volume connu (A).

De la quantité calculée de bichromate, je fais une solution aqueuse de volume égal à celui de la première (B).

On pourrait mêler les deux solutions A et B, laisser réagir pendant quelques heures, et distiller la thymoquinone dans un courant de vapeur d'eau. Je préfère opérer la distillation immédiatement en faisant usage de l'appareil suivant.

Un premier ballon ne sert qu'à fournir un courant de vapeur au liquide renfermé dans l'appareil distillatoire. Celui-ci porte à sa partie supérieure un entonnoir à robinet, et se trouve relié par un réfrigérant descendant (à circulation d'eau tiède) à un récipient tubulé, muni d'un réfrigérant ascendant (à eau froide).

Au commencement de l'opération, l'appareil distillatoire ne renferme qu'un peu d'eau bouillante. Dans celle-ci, je laisse couler par l'entonnoir à robinet un volume mesuré de solution B, en maintenant toujours le tout à l'ébullition ; ensuite, plus lentement, un volume égal de solution A; puis une nouvelle mesurette de solution B, suivie d'une quantité égale de solution A; et ainsi de *suite.* La thymoquinone distille d'une manière continue avec l'eau.

Après refroidissement du contenu du récipient, le produit solidifié peut être isolé mécaniquement ou extrait par l'éther.

Rendement : 68 à 70 0/0 du poids du carvacrol employé. Dans mes essais, ce poids a varié de 40 à 100 grammes par opération.

Le thymol soumis au même traitement a fourni beaucoup moins de thymoquinone. L'oxydation du carvacrol par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse est également moins favorable que la méthode décrite plus haut.

Diméthylthymohydroquinone. — Pour la préparation de cette substance, on peut avoir recours à l'une quelconque des méthodes générales d'éthérification des phénols. J'ai atteint de très bons rendements (90 à 95 0/0 du poids de la thymohydroquinone employée), en appliquant le procédé par lequel Nietzki a obtenu la diméthyltoluhydroquinone (*Berichte*, t. **11**, p. 1279).

Dans une centaine de centimètres cubes d'alcool méthylique pur, je dissous de $4^{gr},6$ à $4^{gr},8$ de sodium métallique, puis j'ajoute $16^{gr},6$ de thymohydroquinone. Après addition de $28^{gr},4$ à 30 grammes d'iodure de méthyle, je renferme le mélange en tubes scellés à la lampe, et je chauffe à 100° pendant une dizaine d'heures.

Le produit de la réaction, débarrassé par distillation de la presque totalité de l'alcool, est additionné d'eau et distillé dans un courant de vapeur. On obtient ainsi le dérivé diméthylé sous la forme d'une huile jaune, insoluble dans l'eau. Par extraction éthérée et évaporation du dissolvant, il reste un produit presque pur, renfermant :

			Théorie.
C.....	74.80	au lieu de	74.2 %
H.....	9 32	—	9.3

A la distillation, le produit passe, pour au moins les sept huitièmes, à 248-250°. Le distillat a une densité de 0,998 à 22°, et renferme :

C.....	74.1 %
H.....	9.4

L'étude de la diméthylthymohydroquinone présente une certaine importance au point de vue thérapeutique. D'après Sigel (*Annalen*, t. **170**, p. 363), cette substance constitue les quatre cinquièmes de l'essence d'arnica (è radice), le cinquième restant étant de l'isobutyrate de phlorol. Le point d'ébullition et la densité de ma substance correspondent bien aux chiffres trouvés pour l'essence d'arnica.

Appendice. — Dans son travail cité plus haut, Liebermann appelle l'attention sur une réaction intéressante. Lorsqu'on dissout

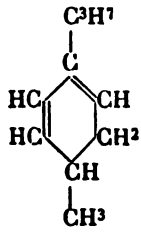
dans du benzène quantités égales de thymoquinone et thymohydroquinone, et qu'on laisse quelques gouttes de cette solution s'évaporer spontanément sur un verre de montre, on obtient un enduit cristallin jaune, qui devient bleu par attouchement. Le changement de teinte indique la formation de la thymoquinhydrone. Par redissolution dans du benzène (ou dans de l'éther), la teinte bleue fait place à la teinte jaune initiale, parce que la combinaison se trouve dissociée en ses constituants. D'après Liebermann, cette réaction pourrait servir à la recherche de la thymoquinone au moyen de l'hydroquinone correspondante, et inversement.

J'ai trouvé qu'il n'est pas nécessaire de prendre toutes les précautions indiquées par Liebermann. On réalise très bien cet exemple de réaction entre corps solides avec formation d'une combinaison solide, en triturant ensemble la thymoquinone et l'hydroquinone correspondante, ou même en agitant dans un tube de verre les deux substances réduites en poudre fine.

D'ailleurs, cette réaction n'est point spéciale aux dérivés en C^{10}. D'autres quinhydrones peuvent prendre naissance dans des conditions absolument semblables. Lorsqu'on triture ensemble : la quinone et l'hydroquinone, la quinone et la thymohydroquinone, la thymoquinone et l'hydroquinone, la thymoquinone et la thymohydroquinone ou même l'hydroquinone avec du bichromate de potassium ou avec du bioxyde de baryum, la thymohydroquinone avec du bioxyde de baryum, on voit se produire des teintes qui varient, suivant la nature des substances employées, du rouge lie-de-vin au violet et au bleu. Les combinaisons formées sont totalement ou partiellement solubles (avec dissociation) dans le benzène, l'éther ou le chloroforme.

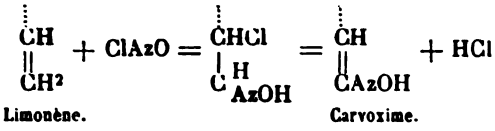
N° 8. — De la constitution du carvol; par M. A. REYCHLER.

On sait que *le nitrosolimonène est identique à la carvoxime*. H. Goldschmidt (*Berichte d. D. ch. G.*, t. **20**, p. 490) se base sur cette relation pour admettre que le limonène se déduit du carvol par substitution de deux atomes d'hydrogène à l'atome d'oxygène, et conclut aux formules :



Brühl (*Berichte*, t. 28, p. 168) adopte la même manière de voir et donne de la transformation du nitrosochlorure de limonène en carvoxime une interprétation très compliquée.

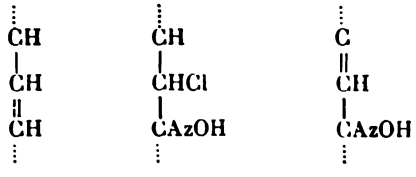
Si le noyau hexagonal de la formule du carvol était ouvert (ce qui entraînerait l'existence d'une double soudure), l'idée de Goldschmidt pourrait éventuellement se trouver vérifiée, conformément au mécanisme suivant :



Limonène. Carvoxime.

Même avec l'anneau hexagonal fermé il serait à la rigueur possible d'admettre que le chlorure de nitrosyle, en agissant sur le limonène, commence par former de la carvoxime et de l'acide chlorhydrique libre. Ce dernier se fixerait ensuite sur la molécule organique en simplifiant une double soudure. Cette supposition est rendue peu vraisemblable par la non-identité du nitrosochlorure de limonène et de l'hydrochlorocarvoxime.

Il ne reste dès lors qu'à déduire la carvoxime du limonène conformément au mécanisme suivant.



On voit qu'à un limonène ...CH=CH-CH..., correspond un carvol ...CO-CH=C...
1 2 3

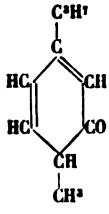
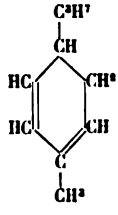
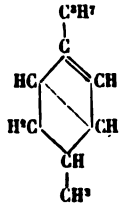
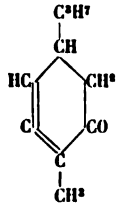
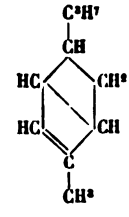
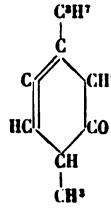
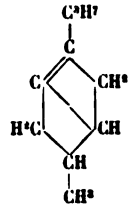
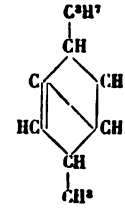
Pour faire la déduction inverse, et transformer le carvol en limonène correspondant, il faudra donc :

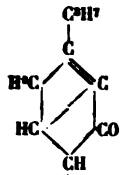
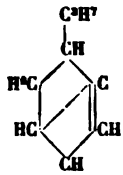
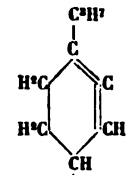
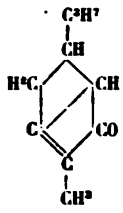
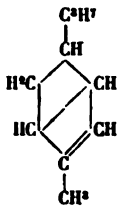
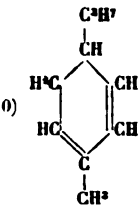
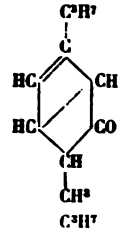
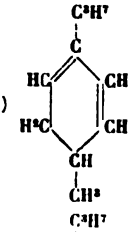
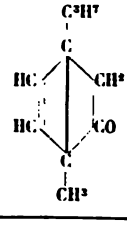
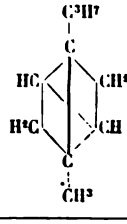
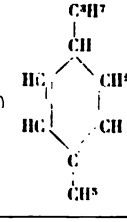
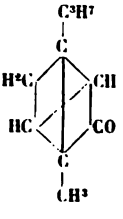
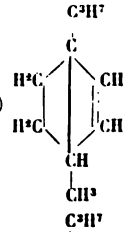
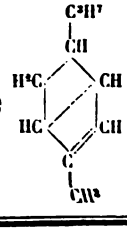
A. — 1° Remplacer l'oxygène du groupe CO par *un* atome d'hydrogène ; 2° Doubler la soudure entre les carbones 1 et 2 ; 3° Simplifier la soudure entre les carbones 2 et 3 ; 4° et fixer sur le carbone 3 un hydrogène en plus.

Si nous admettons que dans le noyau hexagonal l'établissement ou la suppression d'une soudure diagonale n'offre pas plus de difficulté que le doublement ou la simplification des soudures latérales, nous pourrons également transformer le carvol en limonène par les mécanismes suivants :

B. — 1° Comme plus haut; 2° établir une soudure transversale du carbone 1 au carbone 2, diagonalement opposé; 3° Simplifier la double soudure entre le carbone 2 et le carbone 3 voisin; 4° comme plus haut.

C. — 1° Comme plus haut; 2° doubler la soudure entre le carbone 1 et le carbone 2 voisin; 3° supprimer la soudure transversale entre le carbone 2 et le carbone 3 diagonalement opposé; 4° comme plus haut.

CARVOL.	LIMONÈNE.		
	Déduction A.	Déduction B.	Déduction C.
(I) 	(1) 	(4) 	
(II) 		(5) 	
(III) 		(6) 	
		(7) 	

CARVOL.	LIMONÈNE.		
	Déduction A.	Déduction B.	Déduction C.
(IV) 	(2) 		(9) 
(V) 	(3) 		(10) 
(VI) 			(11) 
(VII) 		(8) 	(12) 
(VIII) 			(13) 
			(14) 

J'ai cherché par quelles formules on pourrait le mieux exprimer les rapports qui existent entre le carvol et le limonène. Tenant compte des conditions à remplir : 1° que le carvol et le limonène dévient le plan de la lumière polarisée ; et 2° que le nitrosolimonène est identique à la carvoxime ; — limitant d'ailleurs mon choix aux structures à anneau hexagonal fermé, et écartant la complication des doubles soudures *dans ou vers* les chaînes latérales, je trouve les formules consignées dans le tableau ci-dessus.

Les formules 1 et 12 sont identiques ; de même 3 et 14. En outre plusieurs formules ne sont que des modifications optiques l'une de l'autre, ainsi :

1 (ou 12)	et	10
2	et	7
2 (ou 14)	et	5

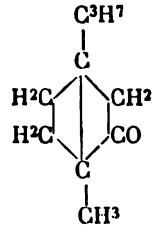
Dans sa conférence à la Société chimique de Berlin, Wallach admet *provisoirement* pour le limonène la formule 1 (10 ou 12), à laquelle correspond pour le carvol une des structures II, V ou VII.

Ces deux dernières seulement rendent compte de ce fait que le limonène absorbe *vivement* deux molécules d'acide chlorhydrique, tandis que le carvol n'en prend qu'une seule : les doubles soudures latérales seraient donc plus faciles à simplifier par saturation, que les soudures diagonales ne le sont à supprimer.

C'est conformément à cette hypothèse que l'on met une soudure diagonale dans le pinène, dans le camphène, dans le camphre, etc.

Si, contrairement à cette hypothèse, les soudures diagonales étaient d'une rupture relativement facile, il faudrait choisir pour le limonène et le carvol les formules correspondantes 8 et VII.

La dernière publication de Brühl (*Berichte*, t. 24, p. 3373) établit pour le camphre la formule de Bredt :



et fait de l'acide camphorique un dérivé du tétraméthylène.

Par analogie notre formule VII gagne en probabilité. Si dans l'oxydation du carvol il paraît difficile de s'arrêter aux produits intermédiaires, ce fait trouverait son explication dans l'existence d'une double soudure que l'on ne retrouve pas dans le camphre.

Il est vrai que cette formule VII n'est pas d'accord avec le pouvoir réfringent moléculaire du carvol. D'après cette propriété optique, il faudrait dans le carvol, comme dans le limonène, deux doubles soudures, ce qui limiterait notre choix aux formules correspondantes II et 1 (=10=12).

D'ailleurs Goldschmidt a trouvé que l'hydrochlorocarvoxime fixe encore une molécule de brome, mais la combinaison est peu stable.

Malgré mon respect pour les beaux travaux de Brühl, j'estime que le pouvoir réfringent ne suffit pas à lui seul pour nous guider dans le choix d'une structure pour la molécule du carvol.

N° 9. — Sur la dissolution du chlorure d'antimoine dans les solutions saturées de chlorure de sodium; par **M. H. CAUSSE.**

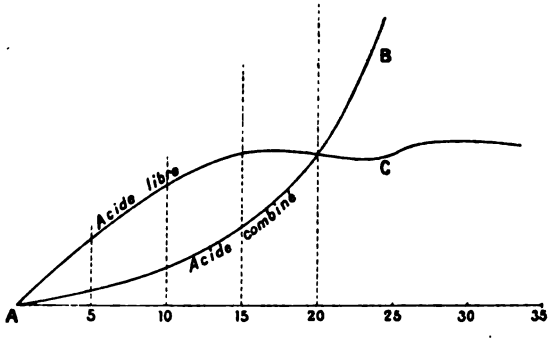
Le chlorure d'antimoine $SbCl^3$, au contact de l'eau, subit une décomposition partielle qui le transforme en oxychlorure SbOCl. M. Ditte, en approfondissant la réaction, a trouvé que cette décomposition obéit aux lois générales formulées par H. Sainte-Claire-Deville. Sans rien changer à la réaction provoquée par l'eau, sans modifier aucune des données générales qui ont permis de la classer dans les phénomènes de dissociation, il est possible de déplacer le rôle de l'acide, de lui substituer un sel, tel que le chlorure de sodium, et d'obtenir une solution de chlorure d'antimoine entièrement neutre.

Dissolution de l'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique étendu. — Avec de l'acide chlorhydrique à 37 0/0 d'HCl, on prépare une série de solutions mesurant toutes le volume de 100 centimètres cubes et contenant des quantités d'acide anhydre représentées par les nombres suivants : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 grammes.

	Poids d'HCl employé.	Oxyde dissous.	Acide neutralisé.	Acide libre.
N° 1.....	5	0,028	0,2128	4,787
N° 2.....	10	2,128	1,617	8,383
N° 3.....	15	5,530	4,850	10,15
N° 4.....	20	13,00	9,930	10,067
N° 5.....	25	18,768	14,263	10,737
N° 6.....	30	24,30	18,468	11,532
N° 7.....	35	30,80	23,424	11,575

Dans chacune de ces solutions, on introduit de l'oxyde d'antimoine, et, après un contact suffisant, on filtre pour séparer le résidu, que l'on sèche et qu'on pèse; de son poids on déduit celui de l'oxyde qui a été dissous, et ce dernier, multiplié par 0,76, donnera le poids d'acide transformé en chlorure d'antimoine $SbCl^3$.

Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus. Si l'on cherche à interpréter tous ces résultats par une figure géométrique, en prenant pour abscisses les poids d'acide employés, et pour ordonnées ceux qui ont été neutralisés, on voit la proportion d'acide combiné suivre une courbe ascendante AB, tandis que, pour les quantités qui représentent l'acide libre, la courbe s'infléchit subitement vers le n° 3, suit une ligne brisée et présente ce point particulier que, dans une solution renfermant 20 grammes d'HCl pour 100,



la moitié de ce poids peut être neutralisée par l'oxyde d'antimoine; mais aussi, lorsque la proportion atteint 15 0/0, le poids d'acide qui reste libre est sensiblement constant pour toutes les solutions. Cette limite fixe pour les conditions précédentes, est, comme dans tous les phénomènes de dissociation, variable avec le milieu dans lequel on opère ; elle peut être, avec l'aide du chlorure de sodium et par voie directe, partiellement reculée, ou bien supprimée totalement par voie indirecte, le chlorure d'antimoine se trouvant ainsi dissous par le chlorure de sodium seul.

Nous nous occuperons d'abord du premier cas. Les solutions précédentes sont mises en présence d'un excès de chlorure de sodium ; après douze heures de contact, on filtre, et dans chacune d'elles ainsi saturées de sel on introduit 4 grammes d'oxyde d'antimoine ; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, on sépare le résidu que l'on sèche et qu'on pèse, et du poids de l'oxyde entré en solution on déduit celui de l'acide neutralisé, et partant

la portion de ce dernier qui reste comme résidu. Le tableau ci-après contient les résultats obtenus.

	Oxyde introduit.	Oxyde dissous.	Poids d'HCl combiné.	Poids d'HCl libre.
N° 1.....	4	2,310	1,85	2,937
N° 2.....	4	2,50	1,90	6.483
N° 3.....	4	2.50	1,90	8,25
N° 4.....	4	2,70	2,05	8,01
N° 5.....	4	2,469	1,87	9,296
N° 6.....	4	2,315	1,75	9,782
N° 7.....	4	2.50	1,90	9,675

L'inspection de la colonne qui contient le poids d'oxyde dissous montre qu'il est à peu près le même pour toutes les solutions ; la courbe qui représentera le poids d'acide chlorhydrique libre sera la même que la précédente, excepté qu'elle s'est uniformément rapprochée de l'axe.

	Poids d'HCl combiné.	Poids d'HCl libre.
N° 1.....	»	»
N° 2.....	2,00	4,115
N° 3.....	3,15	4,348
N° 4.....	3,30	4,108
N° 5.....	3,70	5,396
N° 6.....	3,86	5,922
N° 7.....	3,80	5,875

On aperçoit dès maintenant le rôle de l'acide chlorhydrique ; ce n'est plus lui qui règle le phénomène, il intervient seulement pour transformer l'oxyde en chlorure d'antimoine ; mais la proportion de ce dernier qui entre en solution dépend avant tout du chlorure de sodium. Les chiffres consignés dans le précédent tableau

marquent la limite de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde d'antimoine cristallisé en présence du chlorure de sodium ; cependant, lorsque cet oxyde est à l'état naissant, la limite est encore reculée.

En effet, dans les solutions précédentes, on laisse couler une solution titrée de carbonate de soude dans le chlorure de sodium — tel que 10 centimètres cubes neutralisent 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 37 0/0 — jusqu'à ce que le précipité qui se forme refuse de se dissoudre, et avec cette donnée on calcule ensuite la quantité d'acide qui a été neutralisée. Le tableau ci-contre donne les résultats qui ont été obtenus.

Nous devons ajouter que ces chiffres n'ont qu'une valeur nominative ; au bout de quelque temps, il se sépare de l'oxychlorure d'antimoine. Toutefois si, dans chacune de ces solutions, on introduit un excès de chlorure de sodium, bien que toutes les liqueurs en aient été au préalable saturées, on observe que le chlorure et l'oxyde d'antimoine précipités par le carbonate alcalin se dissolvent simultanément ; cette circonstance, outre qu'elle définit nettement le rôle du sel marin, laisse apercevoir dans quelle voie il convient de diriger les recherches, et permet aussi de supprimer totalement l'acide libre.

Il suffit, en effet, d'introduire dans les solutions précédentes un excès de sel marin et de neutraliser par la solution de carbonate ; on trouve qu'au moment où l'oxyde d'antimoine refuse de se dissoudre, on a employé la quantité de carbonate de soude nécessaire et suffisante pour transformer tout l'acide chlorhydrique qui restait en chlorure de sodium.

Afin de contrôler directement ce dernier point, on a fait l'expérience suivante : 15 grammes de chlorure $SbCl^3$ sont dissous dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 37 0/0, soit $11^{gr},10$ d'HCl ; on étend à 100 centimètres cubes, on sature de sel marin et on en laisse un excès. Dans cette liqueur, on fait arriver la solution alcaline jusqu'à ce que le précipité d'oxyde refuse de se dissoudre ; on trouve que 150 centimètres cubes sont nécessaires et suffisants pour atteindre ce but ; mais ils correspondent à $11^{gr},10$ d'HCl, et dès lors le chlorure d'antimoine est maintenu en solution par le chlorure de sodium, et cette solution entièrement neutre est stable.

Quant aux rapports qui existent entre le chlorure d'antimoine et le chlorure de sodium, nous y reviendrons prochainement en traitant de la solubilité comparée des oxydes de bismuth, d'antimoine et d'autres métaux dans les solutions saturées de sel marin.

N° 10. — Sur la volatilité de l'urée et sa cristallisation par voie de sublimation dans le vide; par M. Léon BOURGEOIS.

J'ai eu l'occasion de communiquer verbalement à la Société, il y a quelques mois (*Bull.* 3e série, t. 6, p. 5), le résultat d'une série d'expériences montrant qu'un grand nombre d'alcaloïdes, chauffés dans le vide à une température peu éloignée de leur point de fusion, se volatilisent sans altération et se déposent sur la paroi froide en affectant des formes cristallines très nettes, le plus souvent identiques avec celles qu'ils prendraient si on les faisait cristalliser par voie humide au sein de leurs dissolvants habituels. Cette propriété remarquable paraît être en rapport avec la présence de l'azote dans la molécule, car les substances oxygénées non azotées à poids moléculaires comparables à ceux des alcaloïdes ne sont presque jamais volatils sans décomposition, par l'action de la chaleur, même dans le vide. Lorsque ce travail sera plus avancé, je me propose d'en fournir à la Société une note détaillée; aujourd'hui, je m'occuperai seulement de la volatilité d'une matière azotée à poids moléculaire peu élevé, remarquable par sa grande importance chimique et par la place même qu'elle occupe aux limites de la chimie organique et de la chimie inorganique : je veux parler de l'urée.

Les monographies consacrées à l'urée dans les meilleurs traités de chimie n'indiquent pas explicitement que cette substance puisse être volatilisée sans décomposition. Cependant, le fait avait été signalé par M. Wiedemann (*Pogg. Ann.*, 1849, t. 74, p. 78), dans un important mémoire sur la préparation de l'acide cyanurique et du biuret; ayant chauffé au bain d'huile de l'urée vers 150°, il observa, en outre du dégagement de carbonate d'ammonium, qu'il se déposait sur la paroi du vase, un peu au-dessus du niveau de l'huile, un anneau d'urée qui avait été transportée sur ce point sans subir d'altération. Ce fait intéressant a dû être aperçu depuis par la plupart des chimistes qui ont répété la préparation du biuret, mais comme il n'a peut-être pas été mis suffisamment en lumière, il ne sera sans doute pas mauvais d'y revenir avec quelques détails dans la présente note et de préciser un peu les conditions les plus favorables à la production de l'urée sublimée.

Il est facile de constater en chauffant un peu d'urée à l'air libre au fond d'un tube à essai, à une température très voisine de son point de fusion (120 à 130°), de constater que la sublimation de cette substance commence à s'opérer notablement au-dessous du

point où Wiedemann l'avait observée. Au bout d'une demi-heure à une heure, on voit sur les parois froides du tube, un léger dépôt formé de petits cristaux qui sont, du reste, identiques à ceux que fournit la sublimation dans le vide, et qui seront décrits plus loin; ils sont seulement de dimensions beaucoup plus restreintes, et leur formation est bien plus lente que lorsqu'on opère dans le vide.

Si, d'autre part, on chauffe l'urée dans le vide vers son point de fusion, on voit en quelques minutes cette substance se déposer à l'état de cristaux sur la partie froide de la paroi; si la température atteint 135° ou une température supérieure, l'urée entre en ébullition très vive et des gouttelettes sont projetées contre la paroi supérieure du vase. Pour avoir une cristallisation aussi bien réussie que possible, il convient d'opérer comme il suit : dans un tube à essai, on place un peu d'urée, et au-dessus de celle-ci un léger tampon de coton. On étire en pointe ouverte le haut du tube et on met celle-ci en relation avec une trompe. Lorsque le vide est atteint, on place le tube obliquement, de telle sorte que la partie inférieure plonge dans un bain de mercure chauffé à 120-130°. La volatilisation commence aussitôt et a lieu sans projection, grâce au coton introduit dans l'appareil: au bout d'un quart d'heure environ, le développement de la cristallisation est suffisant. Les cristaux déposés dans la partie inférieure du tube, un peu au-dessus du niveau du bain, ainsi que sur les fibres mêmes du coton, sont des prismes allongés, semblables à ceux que fournit la cristallisation de l'urée par voie humide; plus haut se montrent des formes très nettes, constituées par de minces tables transparentes, à contours carrés ou octogonaux (faces : p. m. $b^{1/2}$). Examinées en lumière polarisée convergente, elles montrent la double réfraction uniaxe positive. Fréquemment, ces lamelles s'associent trois à trois, de façon que les trois plans soient rectangulaires deux à deux; ou bien encore on a des amas sphériques d'un grand nombre de lamelles (comme dans l'uranite, le ferrocyanure de potassium, etc.). Tous ces cristaux sont de l'urée pure : très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, neutres aux réactifs colorés, ils présentent tous les caractères analytiques de l'urée. Notamment, une goutte de leur solution aqueuse étendue, additionnée d'un peu d'acide azotique, et examinée au microscope, montre bientôt un dépôt de lamelles rhombiques caractéristiques d'azotate d'urée.

Lorsqu'on a ainsi obtenu de l'urée sublimée sur les parois d'un tube, il convient, si l'on désire garder la préparation, de sceller à

la lampe la pointe du tube, autrement l'humidité atmosphérique pourrait, en pénétrant à l'intérieur du vase, altérer les cristaux qui sont légèrement déliquescents.

Dans ces expériences où l'urée est chauffée soit à l'air libre, soit dans le vide, à 120-130°, on voit toujours se dégager une trace d'ammoniaque, ce qui indique que l'urée placée au fond du tube subit, dès cette température, une très légère altération ; il s'engendre, sans doute, un peu de biuret.

Ainsi, l'urée doit être incontestablement placée au nombre des substances volatiles, et c'est la lenteur avec laquelle s'effectue cette volatilisation, qui avait masqué le fait à la plupart des observateurs. La volatilité de l'urée peut s'expliquer de deux manières différentes. Il ne serait nullement impossible qu'on fût en présence d'une volatilisation d'ordre purement physique. En effet, le poids moléculaire de l'urée est peu élevé relativement ; on connaît bien des amines ou amides plus condensées qui sont volatiles. Du reste, puisque les chlorure, bromure, oxyde, sulfure de carbonyle sont volatils, on ne voit pas *a priori* pourquoi l'amidure du même radical ne le serait pas aussi. Cependant, le phénomène que nous allons décrire plus loin, au sujet de la sulfo-urée, suggère une autre interprétation plus compliquée de la volatilité de l'urée : cette volatilisation pourrait n'être qu'apparente. L'urée ne serait pas volatile, mais, chauffée vers son point de fusion, elle se transformerait isomériquement en cyanate d'ammonium. Ce dernier sel serait volatil (ou il serait dissocié par la chaleur en acide cyanique et gaz ammoniac). Au contact de la paroi froide, il se déposerait de nouveau, mais en subissant aussitôt la transformation inverse ; il y aurait régénération de l'urée. Jusqu'à ce que, des expériences précises, telles que la mesure de la densité de vapeur de l'urée, aient pu trancher la question, nous préférons rester dans le doute.

Il était intéressant de rechercher si la sulfo-urée, chauffée dans le vide, se comporterait d'une manière semblable. Il convient de dire tout d'abord que si l'on chauffe dans le vide du sulfo-cyanate d'ammonium à une température voisine de sa fusion (150-160°), ce sel se sublime sans altération en fournissant un enduit blanc, confusément cristallin. Si maintenant on traite de même des cristaux de sulfo-urée (bien exempts de sulfocyanate), on voit ceux-ci s'altérer superficiellement et fournir un sublimé tout à fait semblable au précédent : ce corps n'est pas de la sulfo-urée, mais du sulfocyanate d'ammonium. Ainsi, la sulfo-urée n'est pas volatile :

lorsqu'on essaye de la sublimer, elle subit, au préalable, la transformation en sulfocyanate, lequel se volatilise inaltéré (1).

(Laboratoire de M. Arnaud, au Muséum.)

(1) Le vide peut être employé pour faciliter la sublimation des sels ammoniacaux. Ainsi la température à laquelle commence à se sublimer le sel ammoniac se trouve notablement abaissée par l'emploi du vide. Nous espérions arriver ainsi à obtenir ce sel en cristaux isolés, mais cette prévision ne s'est pas réalisée; le sel ammoniac sublimé dans le vide, n'était pas cristallisé plus distinctement que celui qu'on obtient à la pression ordinaire. L'azotate d'ammonium, chauffé à 150° dans le vide se sublime sans altération en masses translucides semblables à du camphre. On sait que M. Berthelot (*C. R.*, t. **82**, p. 932; *Bull.*, 2e série, t. **26**, p. 113) était parvenu à sublimer l'azotate d'ammonium sous la pression ordinaire et à l'obtenir ainsi en cristaux.

Nous profiterons de cette note sur une propriété physique intéressante de l'urée, pour y glisser quelques observations que nous avons faites au sujet d'une très simple et très élégante synthèse de cette substance due à M. Basaroff (*Chem. Soc.*, 2e série, t. **6**, p. 194; *Bull.*, 2e série, t. **10**, p. 250). Ce chimiste obtint de l'urée en chauffant en tube scellé vers 130° du carbamate d'ammonium, ou, plus simplement, mais avec un moindre rendement, du carbonate d'ammonium. Ces expériences ne semblent pas avoir été souvent répétées; elles offrent cet inconvénient que la pression devient considérable dans les tubes lors de la réaction et que presque tous éclatent. En procédant comme il suit, nous avons reproduit sans difficulté l'expérience en question; c'est presque une expérience du cours. Du sesquicarbonate d'ammonium pur du commerce (exempt d'urée, bien entendu) est réduit en poudre, puis introduit dans des tubes de petit diamètre (des tubes à gaz). Ces tubes, remplis à moitié ou aux deux tiers, sont scellés et chauffés pendant deux heures vers 130°. Après refroidissement, on les ouvre avec précaution, car il se dégage lors de l'ouverture beaucoup d'anhydride carbonique. On reprend le contenu par l'eau, on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à siccité; on se débarrasse ainsi du carbonate non transformé et aussi du carbamate d'ammonium qui a pris naissance en notable quantité. Il ne reste dans la capsule que de l'urée qu'on fait aisément recristalliser en belles aiguilles. Le rendement en urée est de 1.5 à 2.5 0/0 du sesquicarbonate employé. L'observation de M. Basaroff est donc bien exacte, il s'établit évidemment un équilibre chimique entre le carbonate d'ammonium et ses divers produits de dissociation : anhydride carbonique, gaz ammoniac, eau, carbamate d'ammonium et urée.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 8 JANVIER 1892.

Présidence de M. LEBEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Justin DUPONT, DE CHARPIN, BROCHET, MOCHE, BLONDEL.

Sont proposés pour devenir membres :

M. Vincent DE LAFFITTE, docteur ès sciences, 2, square du Roule, présenté par MM. P. JEAN et TRILLAT.

M. MARAGE, docteur ès sciences, 68, boulevard Malesherbes, présenté par MM. MEUNIER et E. ROUX.

M. JABLIN-GONNET, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et LAUTH.

M. JAUBERT, assistant à l'Université de Genève, présenté par MM. REVERDIN et HANRIOT.

M. RÉQUIER, pharmacien en chef à Villejuif, présenté par MM. BÉHAL et MOUREU.

M. JOHNSON, professeur à l'Université de la Havane, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. FREUNDLER, au laboratoire de M. Friedel, présenté par MM. FRIEDEL et GREENER.

M. ARGENTON, élève de l'École supérieure des sciences d'Alger, présenté par MM. MALBOT et FRIEDEL.

M. COURTOIS, directeur de l'usine Hennequin, 32, rue de la Souterraine, à Cenon (Bordeaux Bastide), présenté par MM. A. GIRARD et VERNEUIL.

Il est procédé au renouvellement partiel du bureau et du conseil.

M. A. LEBEL est nommé président pour 1892.

MM. EXPERT-BESANÇON et ARNAUD sont nommés vice-présidents pour 1892 et 1893.

M. HANRIOT est nommé secrétaire pour deux années.

M. BOUVEAULT est nommé vice-secrétaire pour deux années.

MM. A. Gautier, Lauth, Suilliot et Béchamp sont nommés membres du conseil pour trois années.

M. Cazeneuve est nommé membre du conseil non résident pour trois années.

En conséquence le bureau et le conseil de la Société sont ainsi composés pour 1892 :

Président : M. A. Lebel.

Vice-présidents : MM. Adrian, Combes, Expert-Besançon, Arnaud.

Secrétaires : MM. Hanriot, Verneuil.

Vice-secrétaires : MM. Lindet, Bouveault.

Trésorier : M. Petit.

Archiviste : M. Cloez.

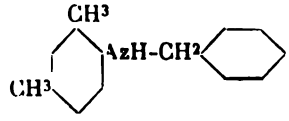
Membres du conseil : MM. Friedel, Schutzenberger, Berthelot, Béhal, Grimaux, Wyrouboff, Maquenne, Adam, A. Gautier, Lauth, Suilliot, Béchamp.

Membres du conseil non résidents : MM. Raoult, Œschner de Coninck, Cazeneuve.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 11. — Action du chlorure de benzyle sur la métaxylidine asymétrique (II) ; par M. JABLIN-GONNET.

Étant parti dans ce travail de la métaxylidine asymétrique, la théorie de Kekulé assigne la constitution suivante à la benzylmétaxylidine :

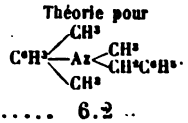


En continuant l'étude de la benzylmétaxylidine et en faisant agir tour à tour les iodures de méthyle et d'éthyle, les chlorures d'acétyle et de benzoyle, j'ai obtenu les dérivés correspondants dont je donne ici l'analyse.

Méthylbenzylmétaxylidine $C^6H^3(CH^3)(CH^3)Az<^{CH^3}_{CH^2C^6H^5}$. — On l'obtient en mélangeant 3 molécules de benzylmétaxylidine et 2 molécules

d'iodure de méthyle dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; on chauffe pendant cinquante heures. Mais il est bon d'imprimer pendant l'opération un mouvement automatique au ballon, car les soubresauts sont violents et peuvent déterminer la rupture du récipient. Le produit de la réaction est saturé par du carbonate de soude en solution étendue ; le liquide surnageant, qui est d'un brun foncé, repris par la benzine, puis distillé, donne, sous pression réduite, d'abord de la benzine, puis la benzylmétaxylidine non transformée et un corps légèrement jaune qui passe entre 205-210°. Ce corps, insoluble dans l'eau, l'alcool, la benzine, etc., est la méthylbenzylmétaxylidine liquide à la température ordinaire.

L'analyse donne :



		Trouvé.
Azote 0/0.....	6.2	5.99

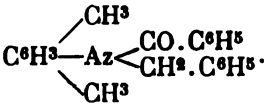
Acétylbenzylmétaxylidine $C^6H^3(CH^3)(C^2H^3O)Az(CH^2C^6H^5)$. — On fait agir 2 molécules de benzylmétaxylidine sur 1 molécule de chlorure d'acétyle pendant quarante heures dans un récipient muni d'un réfrigérant ascendant.

Le produit, décomposé par le carbonate de soude, etc., donne une huile brune, laquelle, reprise par la benzine, puis distillée, donne de la benzine, la métaxylidine non transformée, et, sous la pression de 1 centimètre de mercure, laisse passer à 215-220° un corps presque blanc qui se colore rapidement au contact de l'air et se décompose facilement. De même le dérivé éthylé a été obtenu en faisant les mêmes opérations ; il passe entre 230-235°, mais ce corps est aussi très instable et se convertit au contact de l'air en une masse résineuse.

Benzoylbenzylmétaxylidine. — S'obtient en mélangeant 2 molécules de chlorure de benzoyle à 3 molécules de benzylmétaxylidine dans un ballon auquel est adapté un très long réfrigérant ascendant. On chauffe pendant cinquante heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

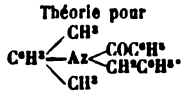
Le produit de cette opération, après décomposition par le carbonate de soude, est un corps légèrement orangé, qui, repris par la benzine et distillé sous pression de 1 centimètre de mercure, donne un liquide gras et onctueux, d'aspect jaune-paille, qui passe

entre 240-245°. Ce corps est la benzylmétaxylidine benzoylée

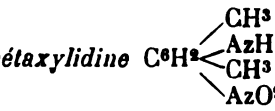


Ce corps est très soluble dans la benzine, l'éther, l'alcool ; il se dépose de ses solutions en cristaux prismatiques blancs, fondant entre 85-86°.

L'analyse donne :

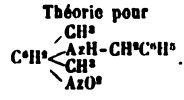
	Théorie pour 	Trouvé.
Azote 0/0	4.4	4.01

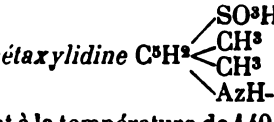
Dérivés nitré et sulfoné de la benzylmétaxylidine.

Nitrobenzylmétaxylidine  .—Elle s'obtient en mélangeant trois parties d'acide sulfurique à 66° B et deux parties d'acide azotique fumant. Au préalable on a dissous la benzylmétaxylidine dans de l'acide sulfurique à 66° B exempt d'acide azotique.

On opère dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, car le rendement est d'autant meilleur que la température ne s'élève pas au-dessus de 5 à 10° ; si on dépasse cette température le produit est brûlé ; on laisse l'opération se faire pendant quatre heures. Ensuite le produit est versé dans un vase contenant de l'eau et de la glace, on sature au sel de soude jusqu'à réaction alcaline ; le dérivé nitré se précipite. C'est un corps jaune orangé, qui est soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther.

L'analyse donne :

	Théorie pour 	Trouvé.
Azote 0/0	9.7	9.19

Sulfobenzylmétaxylidine  . — Elle a été obtenue en chauffant à la température de 140-150° de l'acide sulfurique, à 10 0/0 d'anhydride, mélangé avec la benzylmétaxylidine suivant les poids moléculaires. Ce corps sulfoné cristallise en prismes et

est assez soluble dans l'eau ; si on traite sa solution par un oxydant elle donne du bleu.

Les sels obtenus avec les bases précédentes ne sont pas encore bien étudiés. Je puis dire que les sels de méthylbenzylmétaxylidine sont blancs et cristallisent facilement, tels sont : le sulfate, l'azotate, le chlorhydrate.

Ceux de benzoylbenzylmétaxylidine sont blancs et plus difficiles à se former, tels sont : le sulfate, le chlorhydrate, l'oxalate ; l'azotate seul est jaune.

Je continue l'étude des dérivés et sels de la benzylmétaxylidine, ainsi que l'action du chlorure de benzyle sur les autres xylidines.

N° 12. — Sur la fixation de l'azote atmosphérique par le sol et par les végétaux ; par MM. Arm. GAUTIER et R. DROUIN.

Historique. — Les expériences que nous allons exposer ont eu pour but d'éclairer le problème si souvent débattu de la fixation de l'azote par le sol et les végétaux, et les mécanismes par lesquels cet azote devient propre à être assimilé par les plantes (1).

Si l'on calcule les quantités énormes d'azote qu'un sol cultivé et fertile perd annuellement sous forme de récoltes, de nitrates emportés par les eaux de drainage (2), d'ammoniaque et même d'azote libre diffusés dans l'atmosphère (3), et si l'on en déduit l'azote des fumures et des poussières de l'air, ainsi que la petite quantité d'azotite ou azotate d'ammoniaque des eaux de pluie, on arrive à cette conclusion qu'il se fixe, à l'état assimilable par les plantes, un excédent d'azote sur le sol et sur ses récoltes, et l'on peut se demander quel mécanisme entretient cette continuelle assimilation.

Déjà, dès 1838, Boussingault, frappé de ces considérations, avait abordé ce problème dans un premier mémoire et conclu en ces termes : « Dans mon opinion certains faits agricoles rendent vrai-

(1) Elles ont été exécutées en 1886 et 1887 et publiées en partie aux *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. **106**, p. 754, 863, 944, 1098, 1174, 1232, 1603. — Voir aussi *Ibid.*, t. **113**, p. 820.

(2) Boussingault a montré que la Seine seule emporte en vingt-quatre heures à la mer une quantité d'acide nitrique équivalant à 238 tonnes de nitrate de potasse.

(3) Expériences de Lawes et Gilbert, de Reiset, de G. Ville ; Observations de MM. Schlœsing, Gayon et Dupetit, Dehérain et Maquenne sur la réduction des nitrates dans les sols (*C. R.*, t. **42**, p. 56 ; t. **77**, p. 353 ; t. **95**, p. 644 et 1365, et t. **108**, p. 205 et 268).

semblable que les parties vertes des plantes sont aptes à s'assimiler l'azote de l'atmosphère (1). » ... « Dans plusieurs conditions, certaines plantes (le trèfle, les pois, mais non le froment ni l'avoine) sont aptes à puiser de l'azote dans l'air. » « Mais, ajoutait-il, dans quelles circonstances, *à quel état* l'azote se fixe-t-il sur les végétaux? c'est ce que nous ignorons encore (2). »

Le premier, vers 1850, M. G. Ville crut pouvoir donner une réponse à cette question. De ses expériences, contrôlées par une commission de l'Académie des sciences, composée de MM. Dumas, Decaisne, V. Regnault, Péligot et Chevreul (3), il conclut que les végétaux, en général, sans distinction d'espèce (blé, colza, tabac, cresson), cultivés sur du sable calciné, sont capables de fixer l'*azote libre* de l'atmosphère *à une certaine période de leur développement*, à la condition qu'on fournisse à leur graine une provision de nitre suffisante pour parvenir à cet âge favorable (4).

Malheureusement ces résultats ne furent pas confirmés par les expériences presque simultanées de Boussingault. En 1854, à la suite d'essais faits en vases clos, « dans une atmosphère qui ne fut pas renouvelée » et sur un sol calciné, ce savant concluait en disant : « Le gaz azote de l'air n'a pas été assimilé pendant la végétation des haricots, de l'avoine, du cresson et des lupins (5). » Et l'année suivante, ayant opéré de même sur du sable calciné additionné de quelques cendres, il constata que, dans une enceinte fermée traversée par un courant d'air purifié, les plantes n'avaient pas fixé d'azote, tandis qu'à l'air libre, à l'abri de la pluie, il y avait eu fixation de traces d'azote assez faibles pour pouvoir être attribuées à l'ammoniaque atmosphérique ou aux poussières de l'air (6).

Ces expériences de Boussingault, appuyées, d'ailleurs, de celles que Lawes et Gilbert entreprirent en Angleterre (1859-1863), parurent longtemps devoir faire définitivement rejeter l'hypothèse de la fixation de l'azote gazeux par les plantes.

Près de vingt ans plus tard, M. Dehérain, déplaçant la question,

(1) *Ann. de Chim. et de Physique*, 1838, t. **67**, p. 5 et suiv. (voy. p. 14).
(2) *Ibid.*, 1838, t. **69**, p. 353 et suiv. (voy. p. 366).
(3) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. **41**, p. 757, 1855.
(4) G. Ville, brochure in-folio, 1853. — *Ann. de chim. et de Phys.*, 3e série, t. **46**, p. 314, 1856. — *Ibid.*, t. **49**, p. 168, 1857. — *Rech. expérim. sur la végétation*, in-8° de 160 pages avec 4 planches. Mallet-Bachelier, édit. Paris, 1857.
(5) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. **41**, 1854.
(6) *Ibid.*, t. **43**, 1855.

affirma, d'après une série d'essais faits *in vitro*, que les matières organiques *du sol* sont capables de fixer l'azote libre de l'air, surtout en milieu alcalin (1). Mais l'exactitude de ses conclusions fut contestée par M. Schlœsing (2).

En 1877, M. Berthelot établit que l'azote libre de l'air peut se fixer sur les matières organiques ternaires, en particulier sur les hydrates de carbone, sous l'influence de l'effluve électrique (3). S'appuyant sur ses expériences de laboratoire, ce savant admet par analogie qu'une certaine quantité de l'azote atmosphérique peut être fixée sous forme de composés organiques complexes en vertu des faibles tensions électriques qui existent en tout temps, en tout lieu, à la surface du globe.

Mais c'est principalement depuis 1885 que M. Berthelot s'est préoccupé d'établir directement la preuve de la fixation de l'azote gazeux par le sol lui-même et par les végétaux.

A cette époque il annonça que certains sables argileux jaunes du sous-sol de Meudon et certains kaolins, exposés tantôt dans une chambre close, tantôt dans une prairie sous abri, tantôt au haut d'une tour sans abri, *tantôt dans des flacons hermétiquement clos*, fixent de l'azote libre qu'ils empruntent à l'atmosphère. Par contre, dans les mêmes terres, stérilisées à 100°, la fixation d'azote n'avait pas lieu. Dans les cas favorables ce dernier élément s'accumulait dans les sols non pas à l'état d'ammoniaque ou de nitrate, mais sous forme de composés organiques. M. Berthelot conclut que dans les échantillons non stérilisés la fixation de l'azote libre se produit sous l'influence d'organismes microscopiques (4).

Deux ans plus tard, s'appuyant sur de nouveaux essais entrepris à l'aide de terres arables, M. Berthelot affirma « que la terre végétale fixe continuellement l'azote atmosphérique libre, même en dehors de toute végétation proprement dite » (5).

Enfin au début de l'année 1888 M. Berthelot résumait les conclusions de ses travaux antérieurs dans les termes suivants : « La fixation de l'azote sur un sol argileux, récemment tiré des profon-

(1) *C. R.*, t. **73**, p. 1352, 1871. — *Ann. des Sc. naturelles*, 5e sér. Botanique, t. **18**, 1873.

(2) *C. R.*, mai 1876, p. 1202.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*

(4) *C. R.*, 26 octobre 1885 et 27 avril 1886.

(5) *Ibid.*, 1887, t. **104**, p. 205. — En 1885, M. Joulie avait publié une série d'expériences d'où il ressort que la terre ensemencée qui porte du sarrasin, du ray-grass, du trèfle, assimile (sol et récolte) une quantité d'azote, qui, sous abri, peut s'élever jusqu'à 0gr,577 par kilogramme de terre ensemencée de sarrasin et foin (*C. R.*, t. **101**, p. 1008).

deurs, a lieu sous la forme de composés organiques complexes qui paraissent appartenir aux tissus de certains microbes contenus dans le sol. Elle cesse, en effet, d'avoir lieu quand la terre a été portée à 100° pendant quelque temps. J'ai reconnu que les conditions qui favorisent cette absorption d'azote sont celles qui permettent la circulation des gaz atmosphériques dans l'épaisseur du sol : porosité de la terre, présence d'une dose d'eau limitée, spécialement comprise entre 2 ou 3 centièmes et 15 centièmes; présence de l'oxygène en même temps que de l'azote; température supérieure à 10°, mais inférieure à 40 et 50°. Ajoutons enfin que la fixation de l'azote sur une masse de terre déterminée, dans laquelle ne se développe aucune végétation proprement dite, ne se poursuit pas indéfiniment, l'aptitude à la provoquer, de la part des êtres ou des matières contenues dans la terre, paraissant s'épuiser au delà d'une certaine limite (1). »

Tel était l'état de la question lorsque, en 1888, nous avons présenté à l'Académie des sciences un résumé de nos propres expériences entreprises depuis deux ans sur cet important sujet (2).

Nous allons exposer successivement : les idées théoriques qui nous ont guidés dans ce travail; les méthodes de recherches que nous avons suivies; les procédés d'analyse adoptés; les résultats obtenus.

Méthodes. — Dans l'intention où nous étions, non seulement d'aborder la question de la fixation de l'azote par le sol et par les végétaux, mais encore d'essayer d'en éclairer le mécanisme, nous avons dissocié ce problème complexe, étudiant d'abord successivement comment se comportent le sol nu d'une part, le sol ensemencé et couvert de végétaux de l'autre.

Le sol lui-même, lorsqu'il est emprunté aux terres arables ordinaires, est un milieu d'une complexité extrême. Pour le connaître dans toutes ses parties, nous l'avons formé de toutes pièces, lui donnant la composition et l'état physique des meilleures terres à blé naturelles, et après nous être assurés au préalable que les terrains artificiels ainsi formés, mélangés à quelque engrais chimique (phosphates, sels de potasse), jouissaient d'une fertilité remarquable vis-à-vis des céréales ou des légumineuses.

(1) *C. R.*, t. **106**, p. 569 et 638. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, janvier 1888.

(2) Voir la *Note* (p. 53) pour l'indication des sources de nos mémoires successifs.

Après quelques tâtonnements et essais comparatifs, nous nous sommes arrêtés au mélange suivant pour servir de sol ou *fond commun* dans toutes nos expériences :

Sable de Fontainebleau lavé aux acides forts, puis à l'eau et additionné de 5/1000 de silice gélatineuse	60
Carbonate de chaux précipité pur	30
Kaolin pur de Sèvres lavé à l'eau de Seine (1)	10
Phosphate neutre de potasse	3

Ce sol enrichi d'une faible quantité de chlorures et de sulfates fournis par l'eau d'arrosage dont il sera parlé plus loin, et réparti dans des vases de grès, avec certaines précautions qu'on va décrire, était très fertile; il était perméable à l'air et poreux, qualités dont nous avions remarqué l'importance dans nos essais préliminaires.

Nous nous sommes proposés d'examiner séparément la marche de l'assimilation de l'azote :

(A) Dans le sol ci-dessus dénué de végétaux et : 1° privé de matière organique et de fer; 2° dans ce même sol mêlé de sels ou d'oxyde de fer; 3° dans ce sol mêlé de matière organique ; 4° dans ce sol mêlé à la fois de matière organique et d'oxyde de fer;

(B) Dans ces mêmes sols, avec ou sans fer ou matière organique, mais *ensemencés*.

L'oxyde de fer a été employé à l'état de sesquioxyde gélatineux.

La matière organique était constituée par un mélange de charbon de bois finement pulvérisé lavé aux acides à chaud, et d'acide humique, obtenu par l'ébullition d'une solution de sucre avec l'acide chlorhydrique.

Les considérations qui nous avaient amenés à étudier plus particulièrement le rôle du fer et des matières organiques dans la fixation de l'azote sont les suivantes :

On sait que le fer métallique, abandonné à l'air humide, se couvre bientôt d'une couche de rouille ordinairement ammoniacale. Les expériences déjà anciennes de Sarzeaud, souvent contrôlées depuis, ont montré que le protoxyde de fer, aussi bien que le fer métallique, abandonnés à l'air humide, donnent naissance à de l'ammoniaque. Enfin, M. Chevreul avait fait voir que ce protoxyde est susceptible de se suroxyder en décomposant l'eau

(1) Ce kaolin contenait 0gr,007 d'oxyde de fer pour 100 grammes.

avec dégagement d'hydrogène. Ces anciennes observations nous ont conduits à penser que les oxydes de fer, partout présents dans la terre végétale, pouvaient avoir un rôle important dans la fixation de l'azote : l'oxyde ferrique en présence des matières organiques des microbes ou des racines des végétaux, devant se réduire à l'état d'oxyde ferreux (1), pouvait, pensions-nous, décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène naissant, et cet hydrogène, s'unissant à l'azote de l'air, donner de l'ammoniaque. Le protoxyde FeO repassant à l'état d'oxyde ferrique, celui-ci devait reproduire indéfiniment le même cycle de réactions.

On verra plus loin que nos idées sur ce point se sont vérifiées en partie. Sur d'autres, nos prévisions théoriques se sont considérablement étendues et modifiées.

Voici maintenant les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés.

Malgré les précautions apportées au choix et à la purification des matières premières mises en œuvre, elles ont été trouvées azotées. L'azote retenu, ammoniacal, nitrique ou organique, a toujours été dosé d'avance très soigneusement.

Les sols préparés, comme il a été dit plus haut, ont été introduits dans des pots en grès d'une capacité d'un litre, vernissés à l'intérieur et percés à la base (2). Chacun d'eux avait été garni au préalable à sa partie inférieure de 150 grammes de verre concassé en fragments de 2 à 4 centimètres carrés de surface, bien lavés, constituant une couche très perméable à l'eau et à l'air et destinée à assurer l'aération. Ces vases reposaient eux-mêmes sur trois cailloux siliceux au-dessus d'une assiette émaillée.

Le poids de terre introduit dans chacun de ces pots était de 1125 grammes. Nous savions par nos expériences préparatoires que cette quantité était largement suffisante pour nos récoltes et nous n'avons pas voulu l'augmenter pour que les petites erreurs inhérentes à toute analyse ne fussent, par le calcul, multipliées que par un petit chiffre.

L'eau d'arrosage était une eau de source fort belle, dont la teneur en azote avait été déterminée (0^{gr},00555 par kilogramme)

(1) Malgré l'oxygène, et en présence des matières organiques oxydables, l'oxyde ferreux se produit dans le sol, ainsi que le témoignent un grand nombre d'eaux de drainage et d'eaux potables qui contiennent du fer à l'état de carbonate ferreux, qu'elles déposent ensuite à l'air libre à l'état de sesquioxyde hydraté.

(2) Diamètre intérieur des pots : 20 centimètres; surface : 78$^{cm^2}$,5.

et dont la quantité était mesurée jour par jour. Les égouttures, susceptibles d'entraîner certains principes solubles, étaient recueillies dans chaque soucoupe et restituées soigneusement au sol qui les avait perdues.

Dans les cas d'ensemencement des sols, nous nous sommes adressés à cette famille des légumineuses dont les aptitudes toutes particulières à satisfaire leur besoin d'azote sans épuiser le sol où elles végètent est si manifeste que les agriculteurs les ont depuis longtemps qualifiées de plantes « améliorantes ». L'espèce choisie a été la fève de marais (1).

Nous étions installés en pleine campagne de Brie, dans une serre en fer et verre qui, tout en restant largement ouverte à la circulation de l'air, constituait un abri contre la pluie, le vent, les corps étrangers, les oiseaux, les coups de soleil et les effluves électriques.

Abstraction faite des essais préliminaires de l'année 1886, dont il a été parlé plus haut, toutes les expériences dont nous allons rapporter les résultats ont été menées de front, c'est-à-dire dans des conditions identiques de temps et de milieu; et comme elles portaient d'ailleurs sur un même poids de terre, elles sont parfaitement comparables. Commencées le 14 août 1887, elles ont pris fin le 31 octobre de la même année (78 journées), alors que les plantes étaient en pleine floraison. A cette époque, et pour le temps nécessaire aux analyses, les terres encore humides ont été enfermées dans des bocaux bien bouchés qu'elles remplissaient entièrement, et les plantes, soigneusement déracinées, ont été séchées entières dans une étuve à 38°, puis, à l'état pulvérulent, dans un dessiccateur au chlorure de calcium, à la température ordinaire.

Vu l'importance fondamentale du dosage très précis de l'azote total et la détermination exacte des divers modes sous lesquels

(1) Le choix d'une plante à grosse graine, capable de fournir une réserve alimentaire assez forte au jeune végétal, s'imposait d'ailleurs à nous, dans l'intention où nous étions de la faire vivre même dans un sol exempt de fer. Un certain nombre d'expériences faites sur des colzas nous ont permis, en effet, de vérifier l'exactitude du dire de MM. Eusèbe et Arthur Gris, qui affirment que *le fer est un réactif indispensable à la formation de la chlorophylle*, quoique l'un de nous ait montré que cette dernière ne contient pas le fer au nombre de ses éléments. D'où la nécessité pour nous de semer dans des sols, d'ailleurs exempts de fer, une graine qui en fût suffisamment pourvue pour subvenir à la formation de la chlorophylle de la plante, au moins pendant plusieurs semaines. On doit remarquer aussi que lorsque ces expériences ont été faites et publiées, les observations d'Heillrigel et Wilfarth n'avaient pas été faites.

il pouvait être contenu dans nos terres, nous avions, en 1886, longuement étudié les méthodes proposées pour ces déterminations. Ces essais nous ont amenés à effectuer le dosage de l'azote total à l'état gazeux, d'après un dispositif nouveau que nous allons exposer.

Le procédé dit de Kjeldahl (destruction totale des matières organiques par l'acide sulfurique concentré et le permanganate), appliqué dans notre cas spécial, ne nous a donné que des résultats peu encourageants. Cette méthode est d'un emploi long et incommode lorsque, dans de grandes masses de terres calcaires, il faut rechercher de faibles proportions d'azote. Elle n'est tout à fait exacte, même modifiée par addition d'oxyde de mercure ou de zinc, ni avec les corps albuminoïdes, qu'elle nitrifie en partie ; ni avec les composés pyridiques et quinoléiques, ni avec les nitrates, qu'elle ne fait que partiellement passer à l'état d'ammoniaque.

D'autre part, nous avons dû renoncer à la méthode de Will et Varrentrapp. En effet, l'emploi de la chaux sodée, suffisant peut-être pour les essais d'engrais commerciaux et dans l'analyse de certaines matières organiques (bien que la dissociation de l'ammoniaque, qui commence dès le rouge, soit toujours à redouter), était trop infidèle pour des recherches aussi précises, où l'azote, retenu en partie à l'état de molécules complexes (1), se trouve mêlé à plus de 10000 fois son poids de matières calcaires et siliceuses.

Nous avons donc cherché un procédé qui pût, dans les limites désirables, allier l'exactitude avec une certaine rapidité. Nous nous sommes arrêtés au dosage de l'azote total en volume par combustion des matières dans un courant d'oxygène en présence de l'oxyde de cuivre.

MM. Schlœsing et Müntz étaient arrivés aux mêmes conclusions et avaient indiqué un dispositif excellent, mais qui demande un outillage spécial et beaucoup de soin et de temps pour les analyses (2). Nous pensons que le mode par nous adopté a sur le leur l'avantage de la simplicité, tout en restant aussi exact. Il peut se résumer de la manière suivante. Un tube de verre de Bohême, de $1^{m},20$ de long et de 18 à 20 millimètres de diamètre intérieur, est fermé à la lampe à son extrémité postérieure et légèrement

(1) Nous avons trouvé le procédé de la chaux sodée particulièrement infidèle pour les matières albuminoïdes, que l'on sait se former dans la terre végétale.

(2) Schlœsing, Contribution à l'étude de la Chimie agricole (*Encyclopédie Frémy*) ; — Müntz, Analyse des matières agricoles (*Ibid.*).

recourbé en forme de crosse de fusil qui dépasse la grille à combustion d'une quinzaine de centimètres. On introduit dans ce tube : 1° 18 grammes de chlorate de potasse pulvérisé fondu et 6 grammes d'oxyde de cuivre (ce mélange remplit les deux tiers de la partie recourbée du tube); 2° sur une longueur de 10 centimètres environ, du carbonate de manganèse, destiné à fournir de l'acide carbonique pour le balayage des gaz au commencement et à la fin de la combustion; 3° de l'oxyde de cuivre en courtes paillettes sur une longueur de 12 centimètres; 4° 40 grammes de la terre à analyser non séchée (dont le degré d'humidité a été déterminé sur un autre échantillon), exactement mélangés au mortier de bronze avec 180 grammes d'oxyde de cuivre; 5° une forte colonne d'oxyde de cuivre; 6° enfin une bonne quantité de cuivre réduit, pulvérulent et bien tassé, sur une longueur de 15 centimètres environ. Elle complète le remplissage du tube.

Chacune de ces parties est convenablement séparée des autres par des tampons à grosses fibres d'amiante calcinée. On entoure le tube de clinquant d'arrière en avant jusqu'à la colonne de cuivre réduit et au chlorate exclusivement; on le porte sur la grille et on en chasse l'air en faisant plusieurs fois le vide à l'aide d'une pompe de Gay-Lussac, et dégageant chaque fois de l'acide carbonique du CO^3Mn, particulièrement après le dernier coup de pompe. Le tube étant bien purgé d'air, on conduit la combustion comme d'ordinaire. Lorsque toute la partie posée sur la grille a été portée au rouge, on chauffe *avec modération* le chlorate de potasse, de manière à dégager l'oxygène et jusqu'à ce que le cuivre réduit commence à s'oxyder franchement. On balaye alors le tube par un courant d'acide carbonique, en réchauffant de nouveau le carbonate manganeux. Après la combustion on introduit dans la cloche à gaz, placée sur le mercure et contenant la lessive de potasse caustique, quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de pyrogallol pour le cas où une trace d'oxygène y aurait pénétré (1), puis on fait les lectures.

Il serait trop long de rappeler ici les précautions de détail qu'il est bon d'apporter à l'emploi de ce procédé. Nous observerons seulement qu'après avoir plusieurs fois transvasé le gaz sur de l'eau renouvelée et saturée d'azote pour éloigner la potasse, nous laissons séjourner une heure dans une large et longue éprouvette à pied, où elle est complètement immergée, la cloche graduée qui

(1) La présence de l'oxygène n'a été constatée dans nos expériences qu'une seule fois.

le contient, pour laisser le gaz se saturer d'humidité. Toutes les lectures de volume doivent se faire sous l'eau avec les corrections de température et de pression nécessaires.

En ce qui concerne l'exactitude de ce procédé et son application aux divers cas, nous dirons qu'il est d'une application générale, et qu'en fait il nous a seul fourni, dans nos expériences d'essai, les chiffres théoriques de la teneur en azote de l'albumine préalablement analysée que nous mélangions à nos terres. Pour $0^{gr},1$ d'albumine, additionnée à 30 grammes de sable siliceux exempt d'azote, nous avons trouvé, en effet : Az 0/0 d'albumine $= 16.12$ (1); au contraire, le procédé à la chaux sodée ne nous donnait, dans les mêmes conditions, que des chiffres trop faibles de 10 et jusqu'à 20 0/0.

Le dosage préalable de l'*azote total* dans les graines et dans les plantes a été fait grâce au procédé classique de Dumas.

Pour déterminer l'*azote nitrique* nous avons suivi le procédé de M. Schlœsing : réduction des nitrates par le protochlorure de fer en présence d'HCl, et lecture volumétrique du bioxyde d'azote ainsi formé.

Le dosage de l'*azote ammoniacal* a été exécuté par la méthode et l'appareil du même auteur.

Résultats. — D'après ce qui a été précédemment exposé, nos expériences peuvent être réparties en deux *séries : la première* portant sur des *sols non ensemencés; la seconde*, sur des *sols ensemencés.*

Nous exposerons d'abord les variations de l'azote total qui se sont produites dans l'un et l'autre cas.

Variations de l'azote total.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Sols non ensemencés.* (Durée : 78 jours.)

A. — *Sols privés de matière organique.*

EXPÉRIENCE I. *Sol nu.* — Cette expérience a porté sur 1125 grammes du *fond commun*, dont la composition a été précédemment donnée (p. 57). Le sol était maintenu très légèrement humide. La quantité d'eau d'arrosage employée à cet effet a été

(1) Dumas et Cahours ont trouvé pour l'albumine : Az 0/0 = 15.8; et M. Schützenberger : Az 0/0 = 16.4. La moyenne de ces deux chiffres est 16.1.

de 546 grammes en 78 jours. Les égouttures, on l'a dit, étaient restituées intégralement au sol. Les variations de l'azote total peuvent se résumer de la manière suivante :

Azote préexistant dans le sol	0,1151
Azote introduit par l'arrosage	0,0030
	0,1181
Azote à la fin de l'expérience	0,1137
Azote perdu au cours de l'expérience	0,0044

Expérience II. — Cette expérience a été faite dans les mêmes conditions que la précédente. Elle a donné les résultats suivants :

Azote préexistant dans le sol	0,1151
Azote introduit par l'arrosage	0,0030
	0,1181
Azote à la fin de l'expérience	0,1054
Azote perdu au cours de l'expérience	0,0127

On voit que notre sol artificiel dénué ou presque dénué de fer et de matières organiques, exposé à l'air des champs, sans abri, loin de s'assimiler l'azote, perd une faible partie de celui qu'il contenait au début, environ $7^{mgr},5$ par kilogramme de terre et pour 78 centimètres carrés de superficie.

Expérience III. *Influence de l'addition du fer.* — Composition du sol :

Fond commun	1087,5	
Fe^2O^3 (ajouté à l'état gélatineux)	37,5	(5 0/0)
	1125,0	

L'expérience a été menée comme les précédentes; la quantité d'eau d'arrosage a été de 517 grammes :

Azote préexistant dans le sol	0,1252
Azote introduit par l'arrosage	0,0029
	0,1281
Azote à la fin de l'expérience	0,0987
Azote perdu au cours de l'expérience	0,0294

Expérience IV. *Sol additionné de fer.* — Cette expérience a été

faite dans les mêmes conditions que la précédente. Elle a donné les résultats suivants :

Azote préexistant dans le sol	0,1252
Azote introduit par l'arrosage	0,0028
	0,1281
Azote à la fin de l'expérience	0,1106
Azote perdu au cours de l'expérience	0,0175

Perte moyenne en azote par kilogramme de terres additionnées d'oxyde de fer : 20^{mgr},9.

On remarquera, dès à présent, que dans aucune de ces expériences, portant sur des sols non ensemencés et dépourvus de matière organique, il n'y a eu fixation d'azote. Au contraire, cet élément a diminué légèrement dans ces terres, circonstance dont les dosages de l'azote nitrique et de l'azote ammoniacal nous fourniront l'explication.

B. — *Sols pourvus de matière organique.*

Expérience V. *Action de l'humus seul.* — Composition du sol :

Fond commun	1100,25	
Charbon pulvérisé lavé aux acides.	22,50	(2 0/0)
Acide humique	2,25	(2 0/00)
	1125,00	

L'expérience a été menée comme les précédentes, les vases placés côte à côte; la quantité d'eau d'arrosage a été de 632 grammes. Résultats :

Azote préexistant dans le fond commun	0,1126
Azote préexistant dans le charbon pulvérisé	0,1183
Azote introduit par l'arrosage	0,0035
	0,2344
Azote à la fin de l'expérience	0,3349
Azote fixé au cours de l'expérience	0,1005

Expérience VI. *Influence simultanée de l'humus et du fer.* — Composition du sol :

Fond commun	1062,75	
Fe^2O^3	37,50	(5 0/0)
Charbon pulvérisé	22,50	(2 0/0
Acide humique	2,25	(2 0/00)
	1125,00	

L'expérience a été conduite comme les précédentes; la quantité d'eau d'arrosage a été de 546 grammes. Résultats :

Azote préexistant dans le fond commun.....	0,1224
Azote préexistant dans le charbon pulvérisé.....	0,1183
Azote introduit par l'arrosage.....	0,0030
	0,2437
Azote à la fin de l'expérience.....	0,2592
Azote fixé au cours de l'expérience.....	0,0155

Expérience VII. *Influence simultanée do l'humus et du fer.* — Cette expérience a été faite dans les mêmes conditions que la précédente. Elle a donné les résultats suivants :

Azote préexistant dans le fond commun.....	0,1224
Azote préexistant dans le charbon pulvérisé.....	0,1183
Azote introduit par l'arrosage.....	0,0030
	0,2437
Azote à la fin de l'expérience.....	0,4451
Azote fixé (1) au cours de l'expérience.....	0,2014

On remarquera que dans toutes ces expériences, portant sur des sols non ensemencés mais *pourvus de matière organique*, il y a eu fixation d'une quantité très sensible d'azote atmosphérique ; 134 milligrammes en moyenne par kilogramme de terre pour les deux expériences faites dans des conditions favorables à l'absorption.

Cette première série d'expériences (*Sols non ensemencés*) se résume donc de la manière suivante :

	Sols nus.	Azote perdu.	Azote fixé.
Sols privés de matière organique.	I.....	0,0050	»
	II.....	0,0127	»
	III.....	0,0294	»
	IV.....	0,0175	»
Sols pourvus de matière organique.	V.....	»	0,1005
	VI.....	»	0,0155
	VII.....	»	0,2014
	Moyenne.....		0,1058

(1) Le gain d'Azote dans l'expérience VI est bien plus faible que dans l'expérience VII ; mais les analyses, plusieurs fois répétées, ont été concordantes. La seule explication de ce fait est dans un excès de tassement que nous avions fait subir au sol n° VI : confirmation manifeste de nos observations relatives à la perméabilité des terres.

Ce qui signifie que *les sols pourvus de matière organique, et ceux-là seulement, sont capables de fixer l'azote de l'atmosphère, et que la matière organique est l'intermédiaire indispensable de cette fixation.*

Deuxième série. — *Sols ensemencés.* (Durée : 78 jours.)

Expérience VIII. *Sol privé de fer.* — Cette expérience, de même que les expériences I et II, a porté sur 1125 grammes du fond commun. Dès le 14 août, quatre fèves de marais y ont été semées ; elles ont levé successivement, l'une le 24, l'autre le 25 et les deux dernières le 29 du même mois. L'un des quatre pieds a végété assez misérablement, sans jamais dépasser la taille de 6 ou 7 centimètres, jusqu'au 10 octobre où il s'est affaissé complètement, atteint d'une sorte de gangrène noire. Les autres se sont développés normalement, fournissant une tige un peu grêle, d'une hauteur de 45 à 50 centimètres, des feuilles nombreuses et des fleurs qui ont commencé à s'épanouir le 10 octobre. La quantité d'eau d'arrosage, par suite de l'évaporation active des surfaces végétantes, a dû être portée à 1322 grammes. Les variations de l'azote total peuvent être résumées de la façon suivante :

Azote préexistant dans le fond commun.....	0,1151
Azote préexistant dans les semences.....	0,2342
Azote introduit par l'arrosage.....	0,0073
Azote introduit.....	0,3566
Azote du sol à la fin de l'expérience.....	0,1782
Azote de la récolte (21^{gr},01 de plantes sèches)..	0,3590
Total de l'azote (sol et récolte).....	0,5372
Azote introduit.....	0,3566
Azote fixé au cours de l'expérience.....	0,1806

Expérience IX. *Influence des sols ferrugineux.* — Sol de même composition que dans les expériences III et IV. Savoir :

Fond commun...	1087,5	
Fe^2O^3.....	37,5	(5 0/0)
	1125,0	

Quatre fèves de marais, semées dès le 14 août, ont levé successivement le 23, le 25, le 26 et le 27 du même mois. Les quatre pieds se sont développés normalement, présentant le même aspect et la même taille que les pieds les plus vigoureux de l'expérience précédente; les fleurs n'ont commencé à s'épanouir que dans les derniers jours d'octobre. Eau d'arrosage : 1293 grammes. Résultats :

Azote préexistant dans le fond commun	0,1252
Azote préexistant dans les semences	0,2342
Azote introduit par l'arrosage	0,0072
Azote introduit	0,3666
Azote du sol à la fin de l'expérience	0,1558
Azote de la récolte (20^{gr},10 de plantes sèches)	0,3783
Total de l'azote (sol et récolte)	0,5341
Azote introduit	0,3666
Azote fixé au cours de l'expérience	0,1675

Expérience X. *Sols pourvus de matière humique mais sans fer.* — Sol de même composition que dans l'expérience V. Savoir :

Fond commun	1100,25	
Charbon pulvérisé	22,50	(2 0/0)
Acide humique	2,25	(2 0/00)
	1125,00	

Quatre fèves de marais, semées le 14 août, ont levé presque simultanément le 1er et le 2 septembre. Les quatre pieds se sont développés normalement, présentant le même aspect et la même taille que ceux de l'expérience précédente. Néanmoins ils n'avaient pas encore donné de fleurs lorsque l'expérience a pris fin. Eau d'arrosage : 1322 grammes.

Azote préexistant dans le fond commun	0,1126
Azote préexistant dans le charbon pulvérisé	0,1183
Azote préexistant dans les semences	0,2342
Azote introduit par l'arrosage	0,0073
Total de l'azote introduit	0,4724

Azote du sol à la fin de l'expérience.....	0,3238
Azote de la récolte (17^{gr},55 de plantes sèches).....	0,3559
Total de l'azote (sol et récolte).....	0,6797
Azote introduit.....	0,4724
Azote fixé au cours de l'expérience.....	0,2073

Expérience XI. *Influence simultanée du fer et de l'humus.* — Sol de même composition que dans les expériences VI et VII. Savoir :

Fond commun.....	1062,75	
Fe^2O^3.....	37,5	(5 0/0)
Charbon pulvérisé.....	22,5	(2 0/0)
Acide ulmique.....	2,25	(2 0/00)
	1125,00	

Quatre fèves de marais, semées le 14 août, ont levé presque simultanément le 23 et le 24 du même mois. Les quatre pieds se sont développés normalement, présentant le même aspect et la même taille que les pieds les plus vigoureux des expériences précitées. Ils ont donné des fleurs qui ont commencé à s'épanouir le 10 octobre. Eau d'arrosage : 1035 grammes. Résultats :

Azote préexistant dans le fond commun.....	0,1221
Azote préexistant dans le charbon pulvérisé.....	0,1183
Azote préexistant dans les semences.....	0,2342
Azote introduit par l'arrosage.....	0,0057
Azote introduit.....	0,1806
Azote du sol à la fin de l'expérience.....	0,3145
Azote de la récolte (19^{gr},37 de plantes sèches).....	0,4143
Total de l'azote (sol et récolte).....	0,7288
Azote introduit.....	0,1806
Azote fixé au cours de l'expérience.....	0,2482

On voit donc que tous les sols ensemencés, *pourvus, d'ailleurs, ou non d'humus artificiel,* ont fixé une quantité d'azote notable.

Ces deux séries d'expériences (*sols nus et sols ensemencés*) ayant porté sur des sols de même composition et ayant été faites dans des conditions identiques, — l'intervention du végétal excep-

tée, — il est intéressant d'en comparer les résultats afin de mettre en lumière les conséquences de cette intervention :

	Sols.	Azote total fixé par le sol et la plante.	Différences en faveur du sol ensemencé. (Azote fixé sous l'influence de la végétation)
Sols privés de fer et de matière organique.	I (non ensemencé).....	— 0,0015	+ 0,1892
	II (non ensemencé).....	— 0,0127	
	Moyenne..	— 0,0086	
	VIII (ensemencé).....	+ 0,1806	
Sols pourvus de fer.	III (non ensemencé)....	— 0,0291	+ 0,1910
	IV (non ensemencé)....	— 0,0175	
	Moyenne.....	— 0,0234	
	IX (ensemencé)	+ 0,1676	
Sols pourvus de mat. organ.	V (non ensemencé).....	+ 0,1005	+ 0,1067
	X (ensemencé).....	+ 0,2072	
Sols pourvus de fer et de matière organique.	VI (non ensemencé)....	+ 0,0155	+ 0,1393
	VII (non ensemencé)...	+ 0,2024	
	Moyenne.....	+ 0,1089	
	XI (ensemencé).....	+ 0,2482	
	Moyenne.....		+ 0,1565

Notre I^re^ *série* d'expériences avait établi que les matières organiques du sol fixent de l'azote indépendamment de toute végétation; la II^e^ *série* montre que la végétation, celle des légumineuses en particulier, constitue un mode de fixation de l'azote, qui vient s'ajouter au précédent dans les sols riches en humus, et qui peut même le suppléer dans les sols neufs qui n'en sont pas encore suffisamment pourvus.

Nous ne nous en sommes pas tenus à ces résultats généraux et l'analyse que nous avons faite de l'azote sous ses différents états d'azote nitrique, ammoniacal et organique va nous permettre de les interpréter convenablement. (*A suivre.*)

N° 13. — Sur la formation synthétique de l'acétylène aux dépens du bromoforme; par M. P. CAZENEUVE.

Il y a quelques années (1), j'ai signalé la production du gaz acétylène par réaction, à froid, de la poudre humide d'argent sur

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. 41, p. 105.

l'iodoforme, l'eau jouant uniquement le rôle de favoriser les contacts. Cette formation synthétique, par soudure des deux CH de deux molécules de formène trisubstitué, avait d'ailleurs été réalisée par M. Berthelot, en faisant passer de la vapeur de chloroforme sur du cuivre chauffé au rouge (1), puis par Kletzinsky (2) et ensuite par Fittig (3), en faisant réagir l'amalgame de sodium sur le chloroforme. La production de l'acétylène aux dépens de l'iodoforme, soit à froid, soit à basse température en présence des métaux, argent, fer et zinc, avait l'avantage d'être beaucoup plus abondante et ensuite de constituer une expérience de cours élégante.

Je viens de reconnaître que le bromoforme présentait, sur le chloroforme et même l'iodoforme, de grands avantages pour mettre en relief la production synthétique de l'acétylène.

Mis en contact avec un excès de poudre d'argent bien desséchée, le bromoforme s'échauffe et donne un dégagement abondant d'acétylène. 10 grammes de bromoforme réagissent ainsi rapidement sur 50 grammes de poudre d'argent. Si l'on active la réaction en chauffant légèrement, la décomposition peut être tellement vive que l'argent devient incandescent, avec dégagement tumultueux. La quantité d'acétylène produite n'est pas très éloignée de la théorie.

Une façon très démonstrative de procéder consiste à imprégner de bromoforme une certaine quantité de poudre de zinc dans un ballon. On verse avec précaution, le long de la paroi, quelques gouttes de protochlorure de cuivre ammoniacal, de manière que le réactif vienne partiellement intéresser le zinc mouillé de bromoforme. L'acétylène se dégage tumultueusement, au point de déterminer la formation instantanée d'acétylure de cuivre sur tous les points de la paroi du ballon imprégnés de réactif. On renouvelle cette addition sur un autre point de la paroi, et le phénomène se reproduit d'une façon saisissante.

Le zinc ou le fer seuls décomposent mal le bromoforme.

Un mode de préparation régulière consiste à additionner 50 grammes de poudre de zinc de 20 grammes de bromoforme, puis d'une solution de chlorure de cuivre à 2 0/0. Le mélange s'échauffe spontanément au contact de la pile zinc-cuivre. On recueille abondamment de l'acétylène.

(1) *Comptes rendus*, t. **50**, p. 805.
(2) *Jahresb.*, 1865, p. 485.
(3) *Zeitsch. für Chemie*, 1866, p. 127.

Le chloroforme, soit au contact de la poudre d'argent, soit en présence de la poudre de zinc et du protochlorure de cuivre ammoniacal, comme ci-dessus, ne donne pas d'acétylène. La poudre zinc-cuivre, comme dans la dernière opération décrite, n'en donne qu'une trace très faible.

Chauffé avec le sodium, le bromoforme dégage des traces douteuses d'acétylène. Le fait est digne d'être noté. D'ailleurs le chloroforme, dans l'expérience de Kletzinski, ne donne que des traces également.

En résumé, le bromoforme, soit au contact de la poudre d'argent, soit au contact du zinc-cuivre humide, constitue une source d'acétylène abondante.

L'étude comparée de l'iodoforme, du bromoforme et du chloroforme montre que l'iodoforme est le plus facilement décomposable par les métaux et le chloroforme le plus réfractaire. L'affinité plus faible de l'iode et du brome pour le carbone, comme on le sait, explique la décomposition. Ce qui est moins explicable, c'est l'action décomposante variable des divers métaux sur le bromoforme. Les métaux qui se soudent au brome avec le dégagement de chaleur le plus considérable, devraient être les agents les plus favorables de la décomposition du bromoforme. Précisément la thermochimie paraît à première vue en défaut. L'argent, qui dégage avec le brome moins de chaleur que le fer, le zinc, le sodium, le mercure, etc., a une action décomposante plus active.

L'état moléculaire de ces métaux doit avoir une grande influence sur la décomposition ; c'est sans doute dans cet état particulier qu'il faut chercher les contradictions apparentes entre les faits et les prévisions thermochimiques.

Ces faits sont du même ordre que ceux que signalaient, il y a quelques jours (1), MM. Henri Gautier et Georges Charpy sur la combinaison directe des métaux avec le chlore et le brome. La plupart des métaux, à l'exception de l'aluminium, sont à peine attaqués par le chlore et le brome sec à la température ordinaire. Il faut un travail préliminaire pour déterminer ces réactions, travail qui n'est point réglé par la comparaison des quantités de chaleur dégagées. « Il est même très curieux, dans des cas qui paraissent tout à fait comparables, de voir que l'action d'une énergie étrangère est tantôt inutile, tantôt indispensable, et que, si cette énergie est nécessaire, elle n'intervient pas de la même manière. » Ces réflexions s'appliquent à l'action des métaux, non

(1) *Ac. d. sc.*, t. **113**, p. 597, 1891.

plus sur les métalloïdes, mais sur les dérivés organiques, produits de substitution halogénée.

N° 14. — Sur les chloro-iodures de quelques bases organiques; par Amé PICTET et Gust. KRAFFT.

On sait que les bases du groupe de la pyridine et de la quinoléine, ainsi que la plupart des alcaloïdes végétaux, fournissent, en solution chlorhydrique avec le protochlorure d'iode, des produits d'addition caractéristiques. Ces corps ont été principalement étudiés par Ostermayer (1) et par Dittmar (2). Ce dernier a même voulu voir dans la formation de ces composés une réaction particulière aux corps qui renferment le noyau pyridique ; ayant cru reconnaître que les bases de la série grasse ne réagissent pas avec le protochlorure d'iode, et que celles de la série aromatique sont converties par cet agent en produits de substitution iodés, il en tire cette conséquence que toutes les bases organiques, et en particulier les bases d'origine végétale, qui fournissent des chloro-iodures, doivent être considérées comme des dérivés de la pyridine.

Il nous a paru intéressant de rechercher si les bases organiques sont susceptibles de donner avec le *trichlorure d'iode* des composés analogues à ceux que fournit le protochlorure. Nos essais ont porté jusqu'à présent sur la pyridine, la pipéridine, la quinoléine et la triméthylamine. Nous avons trouvé que, lorsqu'on mélange l'une de ces bases, à l'état de solution ou d'émulsion dans l'eau, avec la quantité calculée (1 molécule) de trichlorure d'iode également dissous dans l'eau, il ne se forme aucun précipité, mais que, par concentration de la solution, on obtient bientôt une abondante cristallisation de belles aiguilles jaunes.

L'analyse nous a montré que ces corps ne sont pas les produits d'addition de la base avec le trichlorure d'iode, ainsi que nous nous y attendions, mais qu'ils sont formés par la combinaison de 1 molécule du chlorhydrate de la base avec 1 molécule de protochlorure. Il y a donc, en premier lieu, décomposition du trichlorure par l'eau, avec formation de protochlorure et d'acide chlorhydrique et addition subséquente des éléments de ces deux corps à la molécule de la base. La présence des acides iodique et chlorhydrique, que nous avons constatée dans les eaux-mères des cristaux jaunes, nous permet de représenter la réaction (en prenant

(1) Ostermayer, *Mittheilungen aus der chem. Versuchstation zu Wiesbaden*,
(2) Dittmar, *D. ch. G.*, t. **18**, p. 1612.

comme exemple celle qui a lieu avec la pyridine) par les deux équations suivantes :

$$2ICl^3 + 3H^2O = ICl + 5HCl + HIO^3,$$

$$C^5H^5Az + ICl + HCl = C^5H^5Az.ICl.HCl.$$

On voit donc que le trichlorure d'iode n'est pas susceptible de se combiner comme tel aux bases que nous avons étudiées, et que son emploi conduit aux mêmes résultats que la solution chlorhydrique de protochlorure dont se sont servis Ostermayer et Dittmar. Les dérivés de la pyridine et de la quinoléine, préparés suivant les deux procédés, sont en effet identiques, ainsi que nous nous en sommes assurés. Quant à ceux que nous avons obtenus avec la pipéridine et la triméthylamine, et qui n'avaient pas été préparés précédemment, nous avons trouvé qu'ils se forment aussi lorsqu'on mélange une solution des chlorhydrates de ces bases avec le protochlorure d'iode.

En traitant les sels par la soude, on met en liberté les chloro-iodures. Ce sont des corps blancs, insolubles dans l'eau et cristallisant dans l'éther en fines aiguilles. Ils sont doués de propriétés basiques prononcées ; traités par l'acide chlorhydrique, ils régénèrent le sel primitif, lequel peut à son tour fournir des sels doubles avec les chlorures de platine, d'or, de mercure, etc. Ils donnent également avec les acides sulfurique, nitrique, chromique et picrique des sels bien cristallisés. L'addition des atomes de chlore et d'iode n'a donc pas modifié le caractère basique des substances primitives.

Chloro-iodure de pyridine C^5H^5AzICl. — Aiguilles blanches fusibles à 132°. Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
I	52.54	52.51
Cl	14.70	14.69

Le chlorhydrate $C^5H^5AzICl.HCl$ cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes, qui fondent à 180°.

Chloro-iodure de quinoléine C^9H^7AzICl. — Petites aiguilles blanches ; point de fusion, 159°,5. Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
I	43.45	43.49
Cl	12.16	12.17

Dissoute dans l'acide chlorhydrique, la base donne le sel $C^9H^7AzICl.HCl$ (point de fusion, 118°), déjà obtenu par Oster-

mayer en traitant le chlorhydrate de quinoléine par le protochlorure d'iode, et désigné par lui sous le nom de quino-iodine.

Chloro-iodure de pipéridine $C^5H^{11}AzICl$. — Fines aiguilles blanches, fusibles à 143°. Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
I	51.40	51.24
Cl	14.38	14.34

Le chlorhydrate $C^5H^{11}AzICl.HCl$ s'obtient, soit en traitant la base par l'acide chlorhydrique, soit en ajoutant à une solution de chlorhydrate de pipéridine la quantité calculée de protochlorure d'iode. Il se dépose par évaporation de sa solution aqueuse en cristaux jaunes réunis en trémies et entrant en fusion à 90°. Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
I	44.45	44.65
Cl	21.86	21.99

Chloro-iodure de triméthylamine $(CH^3)^3AzICl$. — Aiguilles blanches. Point de fusion, 77°. Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
I	57.44	57.27
Cl	16.08	16.03

Son chlorhydrate $(CH^3)^3AzICl.HCl$, préparé suivant les deux procédés indiqués, forme de beaux cristaux tabulaires jaunes, dont le point de fusion est situé à 159°. Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
I	49.28	49.16
Cl	27.58	27.52

L'existence de ce dernier dérivé contredit l'assertion de Dittmar, que la formation des chloro-iodures est une réaction caractéristique des dérivés pyridiques. Ostermayer (1) et Zincke (2) ont, du reste, déjà fait remarquer que la caféine fournit également un chloro-iodure.

La constitution des chloro-iodures des bases organiques a déjà donné lieu à des discussions intéressantes. Après avoir observé leur formation chez de nombreux dérivés de la pyridine, Ostermayer et Dittmar avaient d'abord admis que l'addition des atomes de chlore et d'iode a lieu par suite de la rupture d'une des doubles

(1) Ostermayer, *D. ch. G.*, t. **18**, p. 2298.
(2) Zincke, *Lieb. Ann. ch.*, t. **240**, p. 124.

liaisons qui existent dans le noyau pyridique. Il va de soi que cette interprétation ne peut s'appliquer aux dérivés que nous avons obtenus avec la pipéridine et la triméthylamine, chez lesquelles une addition de ce genre ne saurait avoir lieu. Nous croyons que l'analogie que présentent dans toutes leurs propriétés les différents chloro-iodures qui ont été préparés jusqu'à présent prouve qu'ils possèdent une constitution semblable. Il faut donc admettre que le chlore et l'iode sont liés chez eux à l'atome d'azote, qui devient penta-atomique :

$$C^5H^5\equiv Az\!<\!{}^{I}_{Cl} \qquad (CH^3)^3\equiv Az\!<\!{}^{I}_{Cl}.$$

Ces corps étant de véritables bases, susceptibles de se combiner encore avec les éléments d'une molécule d'acide, il faut nécessairement considérer, dans les sels ainsi formés, l'atome d'azote comme doué de deux nouvelles atomicités supplémentaires.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Mode de formation des méthylcamphocarbonates de méthyle et d'éthyle. Préparation du camphre méthylé ; J. MINGUIN (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1369). — M. Haller ayant montré que le camphre cyané, traité par la soude et les iodures alcooliques, donne naissance à des produits de substitution $C^8H^{14}\!<\!{}^{C<R}_{CO}\!>\!CAz$ [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **1**, p. 915], on pouvait supposer, malgré les essais infructueux de M. W. Rosen, que l'éther camphocarbonique, en sa qualité d'éther β-cétonique, se prêterait à un mode de substitution analogue.

Le *camphocarbonate de méthyle*, obtenu en traitant un mélange d'acide et d'alcool par l'acide chlorhydrique, est une huile incolore bouillant à 155-160° sous 15 millimètres. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = +61°,90$.

On chauffe 30 grammes de cet éther et 25 grammes d'iodure de méthyle au réfrigérant ascendant, et on introduit en cinq ou six

fois 20 à 30 centimètres cubes d'alcool méthylique ayant dissous 3gr,2 de sodium. La réaction est terminée au bout de deux heures. On précipite par l'eau et on agite avec de l'éther. On obtient ainsi 15 grammes de produit pur.

Le *méthylcamphocarbonate de méthyle* $C^8H^{14}\begin{cases}C<\begin{matrix}CH^3\\CO^2CH^3\end{matrix}\\CO\end{cases}$ ainsi obtenu fond à 85°. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool (0,5 mol. par litre) est $\alpha_D = +17°,25$.

Le *méthylcamphocarbonate d'éthyle*, obtenu d'une façon analogue, fond à 60-61°. Il est soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther.

Son pouvoir rotatoire, pris dans les mêmes conditions que le précédent, est $\alpha_D = +13°,8$.

Camphre méthylé. — L'un ou l'autre des éthers substitués précédents, traités en tubes scellés à 130-140° par la potasse alcoolique, donnent le camphre méthylé $C^8H^{14}\begin{cases}CH\text{-}CH^3\\|\\CO\end{cases}$, fondant à 37-38°. Le pouvoir rotatoire (1 mol. dans 1 lit. d'alcool), $\alpha_D = 270,65$.

P. A.

Action du benzylate de soude sur l'éther camphocarbonique ; J. MINGUIN (*C. R.*, 1891, t. **112**., p. 1454). — On chauffe en tubes scellés pendant vingt-quatre heures à 150° 10 grammes d'éther camphocarbonique et 20 à 30 centimètres cubes d'alcool benzylique tenant en dissolution 0gr,5 de sodium. Après traitement par l'eau et par l'éther, on obtient un liquide visqueux bouillant à 260-290° sous 10 millimètres de mercure. C'est *l'hydroxycamphocarbonate de benzyle* neutre ($\alpha_D = +35°,5$.)

$$C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2\text{-}CO^2C^7H^7\\CO^2C^7H^7\end{matrix}.$$

La saponification en tubes scellés par de la potasse alcoolique donne de l'acide hydroxycamphocarbonique et de l'alcool benzylique.

Les eaux de lavage de la préparation de cet éther renferment l'*hydroxycamphocarbonate acide de benzyle*

$$C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2\text{-}CO^2C^7H^7\\CO^2H\end{matrix},$$

bouillant à 275° sous 10 millimètres ($\alpha_D = 52°,62$). P. A.

Sur les bromo-iodures de silicium ; A. BESSON (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1447). — Le silicibromoforme $SiHBr^3$, chauffé en tube scellé vers 200° avec de l'iode, donne le bromo-iodure $SiIBr^3$. Il se fait, en même temps, en petite quantité, des produits de substitution d'ordre plus élevé, provenant de la réaction de l'acide iodhydrique sur le bromo-iodure ainsi formé.

Le même corps $SiIBr^3$ se forme à une température voisine du rouge par l'action de l'acide iodhydrique sec sur le bromure de silicium. Mais le rendement est mauvais.

Enfin on obtient facilement un mélange de bromo-iodures en distillant sur du silicium cristallisé, chauffé à une température voisine du rouge, du bromure d'iode IBr, soit seul, soit entraîné par un courant d'hydrogène, ou encore du bromure de silicium dans lequel on a dissous de l'iode en abondance. On fractionne ensuite sur du cuivre.

Ces bromo-iodures se colorent vite à l'air. Ils absorbent le gaz ammoniac pour donner des composés solides blancs, décomposables par l'eau.

Le bromo-iodure $SiBr^3I$ est un liquide incolore bouillant à 192°. Il fond à 14°, mais reste en surfusion bien au-dessous de — 20°.

Le bromo-iodure SiI^2Br^2 fond à 38° et bout à 230-231°. Le bromo-iodure $SiBrI^3$, également blanc, fond à 53° et bout à 255°.

P. A.

Sur un composé explosif qui prend naissance dans l'action de l'eau de baryte sur l'acide chromique en présence de l'eau oxygénée ; E. PÉCHARD (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 39). — Dans une solution étendue d'acide chromique (8 gr. par litre), on verse un excès d'eau oxygénée ; le liquide devient bleu foncé ; on ajoute alors de l'eau de baryte froide jusqu'à ce que la liqueur devienne alcaline. Cette addition d'eau de baryte a pour effet de donner un précipité d'abord jaunâtre, puis brun-chamois ; un dégagement d'oxygène accuse la fin de la réaction. On verse alors rapidement le produit dans une grande quantité d'eau, et on le lave par décantation. On le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le composé ainsi obtenu détone avec un bruit sec, quand on le chauffe, en laissant un résidu de chromate de baryum mélangé d'un peu de baryte en excès.

L'eau ne détruit pas ce corps ; traité par l'eau, puis desséché, il détone comme primitivement.

Au contact de ce corps, l'acide sulfurique étendu prend une

coloration bleue, qui disparaît rapidement avec dégagement d'oxygène.

Les mêmes réactions se reproduisent, quelles que soient les proportions des matières premières.

La composition d'un produit obtenu avec un grand excès d'acide chromique serait assez voisine de $CrO^3Ba + 0{,}1BaO^2$.

P. A.

Influences comparées du sulfate de fer et du sulfate de calcium sur la conservation de l'azote dans les terres nues et sur la nitrification ; P. PÉCHARD (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1455). — Nous ne pouvons que signaler ce mémoire, où sont indiquées les influences des sulfates de fer et de calcium sur les pertes et les gains d'azote nitrique ou ammoniacal dans les terres de diverses compositions. P. A.

Sur la valeur des débris animaux comme fumure azotée ; A. MÜNTZ et **A.-Ch. GIRARD** (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1458). — L'azote des engrais organiques n'a d'utilité pour la culture que lorsque les microorganismes l'ont nitrifié. Il était donc utile de déterminer la facilité relative de nitrification que présentent les diverses classes de débris animaux.

Des essais de laboratoire ont d'abord montré que les différents engrais commerciaux peuvent se partager en trois catégories ; la première, à nitrification rapide, comprend le sang desséché, les débris de cornes, la viande desséchée, le guano ; ces corps sont aussi actifs que les engrais minéraux et produisent tout leur effet sur la récolte à laquelle on les a donnés. La deuxième catégorie, cuir torréfié, déchets de laine, poudrette, présente une nitrification beaucoup plus lente, et l'effet, fort atténué d'ailleurs, se produira pendant deux ans ; enfin, la troisième catégorie, cuir non torréfié, etc., est si lente à se nitrifier qu'elle ne saurait produire une augmentation sensible de rendement.

Des essais de culture ont confirmé ces indications du laboratoire. Le maximum de rendement a été obtenu avec la première catégorie, et l'azote a été utilisé dans la proportion d'environ 60 0/0. Avec les engrais de la deuxième catégorie, on n'a utilisé que 40 0/0 de l'azote, et cela dans le cours de deux années. Au point de vue économique, on a donc un rendement total moindre dans ce cas, et on immobilise le sol pendant plus longtemps. La troisième catégorie ne semble à conseiller que dans les composts

où les matières se désagrègent lentement, en contribuant à la formation du terreau.

Il résulte de ces essais que le dosage de l'azote n'est pas suffisant pour déterminer la valeur de ces engrais, et c'est à tort que l'on paye souvent l'unité de poids d'azote plus cher dans les engrais animaux que dans les engrais salins. P. A.

Blanchiment du coton par l'eau oxygénée ; M. PRUD'HOMME (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1374). — On a signalé, sans en donner l'explication, l'avantage qu'il y a à ajouter de la magnésie à l'eau oxygénée pour le blanchiment du coton.

La supériorité des résultats obtenus tient à la formation d'un peroxyde de magnésium plus stable que l'eau oxygénée, à 100°.

En effet, de l'eau oxygénée bouillie une demi-heure perd les 9/10 de son titre, si elle est seule ; additionnée de 5 0/0 de magnésie, elle ne perd que 1/10 de son titre. Si, d'autre part, on laisse en contact de la magnésie avec du peroxyde d'hydrogène, qu'on filtre, qu'on lave sur le filtre et qu'on dessèche à 100-105°, on a un produit qui renferme de l'oxygène actif et correspond à la formule $3Mg(OH)^2 + MgO(OH)^2$. Ce corps, à réaction alcaline, perd tout son oxygène actif à 300°.

Le magnésium, en se dissolvant dans l'eau oxygénée, donne le même produit.

Les oxydes de zinc et de cadmium donnent aussi naissance à des peroxydes. Avec le zinc, on a un composé $2ZnO + ZnO(OH)^2$.

Le blanchiment du coton à l'eau oxygénée ne s'explique pas, si on considère ce réactif comme un simple agent décolorant. Il a une action sur les différents corps que le blanchiment a pour but de modifier et d'éliminer, même sur la cellulose.

Action sur les corps gras. — La saponification des corps gras se fait en partie par la magnésie, mais elle est due aussi à l'action directe de l'eau oxygénée. Pendant l'ébullition, il se produit beaucoup d'acide carbonique provenant de l'oxydation de la glycérine. Les acides gras eux-mêmes se transforment par le mélange de magnésie et d'eau oxygénée et toujours avec production d'acide carbonique. L'acide oléique est probablement transformé partiellement en acide palmitique, car le produit de la réaction est plus riche en acides gras solides que l'acide oléique dont on est parti.

Ces savons magnésiens sont facilement éliminés par un passage en acide faible, suivi d'une lessive alcaline.

Action sur la cellulose. — Dans le blanchiment à l'eau oxygé-

née, la cellulose tend à se transformer en oxycellulose, et, en effet, les matières colorantes basiques se fixent sans mordant.

L'altération de la cellulose est plus forte si elle a été mercerisée. La désagrégation devient complète et le tissu tombe en bouillie, si l'on ajoute de la soude caustique au bain d'eau oxygénée, de manière à lui faire marquer 5 à 6° B.

Cette action de l'eau oxygénée sur la cellulose est grandement augmentée par la présence de certains corps, comme les oxydes métalliques, qui ne servent que de véhicule ou d'intermédiaire à l'oxygène actif. Une bande de tissu mordancé en fer, chrome et alumine, bouillie avec de l'eau oxygénée et de la magnésie une à deux heures, est profondément attaquée aux places couvertes par les mordants. Il convient donc de faire précéder le blanchiment à l'eau oxygénée d'un séjour en acide faible pour éliminer les sels ou les oxydes métalliques du tissu écru.

L'action de l'eau oxygénée et celle de l'ammoniure de cuivre sur la cellulose présentent de grandes analogies. La solution ammoniacale d'oxyde de cuivre est un oxydant : une solution suffisamment étendue, pour ne pas altérer sensiblement le tissu, décolore un échantillon teint en bleu d'indigo. Si la solution cuprammonique est assez concentrée pour ramollir la fibre, celle-ci, bien lavée et traitée par un acide faible pour dissoudre l'oxyde de cuivre, se teint fortement en bleu méthylène; il y a donc formation d'oxycellulose. Un échantillon de tissu de coton mercerisé en soude caustique à 36° lavé à fond, est laissé en contact pendant quelques heures avec de l'ammoniure de cuivre moyennement concentré. La fibre est plus attaquée que celle d'un échantillon témoin non mercerisé.

On doit conclure de ces essais que, contrairement à l'opinion reçue, la cellulose est attaquée et subit une transformation par l'action du réactif de Schweitzer. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 JANVIER 1892.

Présidence de M. LE BEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. VINCENT DE LAFFITTE, MARGE, JABLIN-GONNET, JAUBERT, RÉQUIER, JOHNSON, FREUNDLER, ARGENTON, COURTOIS.

Sont proposés pour devenir membres :

M. N. ZLOTESCO, 18, avenue des Gobelins, présenté par MM. CH. COMBES et DE BOISSIEU.

M. A. WERNER, rue Monsieur-le-Prince, 18, par MM. FRIEDEL et A. LE BEL.

M. LAPICQUE, répondant à la communication faite par M. Riban, dans la séance du 28 novembre dernier, présente la défense du procédé colorimétrique qu'il a proposé pour doser les petites quantités de fer au moyen du sulfocyanate d'ammoniaque.

Si l'on veut que l'intensité de la coloration soit proportionnelle à la quantité de fer, relation dont dépend l'exactitude du procédé, il ne suffit pas d'ajouter un grand excès de sulfocyanate, il faut que la concentration en sulfocyanate soit la même dans toutes les liqueurs que l'on veut comparer. Les chiffres apportés par M. Lapicque montrent que si l'on satisfait à cette condition on obtient des rapports très voisins des rapports théoriques, même pour des concentrations en fer très éloignées les unes des autres. Il est bon d'opérer toujours la comparaison dans la même nuance, et celle-ci peut être repérée commodément au moyen d'un étalon de verre.

M. RIBAN, répondant à la communication précédente, fait observer que son travail sur le dosage colorimétrique du fer par le sulfocyanate avait un caractère général et ne visait nullement en particulier celui de M. Lapicque, attendu que d'autres auteurs, Hérapath et Gradsky, avaient proposé ce mode de dosage, qui a fait l'objet des critiques successives de MM. Balling, Krüs et

Moraht et Riban ; ce dernier, puisque l'occasion lui en est offerte, présente quelques critiques du premier travail de M. Lapicque inséré au *Bulletin de la Société chimique*, t. 52, p. 295.

L'emploi d'un verre orangé, comme terme de comparaison des liqueurs, présente le sérieux inconvénient de ne pouvoir être réalisé par les divers observateurs, car il est difficile de trouver en tous lieux un verre qui représente exactement la teinte du sulfocyanate de fer ; d'ailleurs, dès l'instant où l'on compare à ce verre les deux solutions, il serait plus logique de les comparer directement entre elles, l'une d'elles étant prise comme type.

En ce qui concerne l'égalité du rapport $\frac{p}{p'} = \frac{e}{e}$, M. Riban ne saurait l'admettre, ainsi que le montre son travail et celui de ses devanciers. Les résultats cités par M. Lapicque et obtenus dans l'identité parfaite de ses solutions présentent des écarts s'élevant de 3 à 5 0/0, qui ne pourraient que s'accroître si l'on considérait des liqueurs de dilution différente. M. Lapicque indique aujourd'hui que pour avoir des résultats constants il faut augmenter la quantité de sulfocyanate proportionnellement à la dilution ; or, cette précaution n'est nullement indiquée dans le premier mémoire, très indirectement visé d'ailleurs par M. Riban.

En somme, ce dernier persiste à penser que le dosage colorimétrique du fer ne pourra donner que des résultats approchés, suffisants pour constater l'accroissement ou la diminution du fer ; à ce titre, il peut rendre des services, mais il serait imprudent d'accepter comme exacts les chiffres obtenus par ce procédé.

M. Lapicque répond à M. Riban que, pour critiquer le dosage colorimétrique du fer, soit en général, soit en visant particulièrement sa communication, il fallait en tout cas tenir compte de la condition nouvelle énoncée dans cette communication, à savoir la concentration constante en sulfocyanate. Cette note, très brève, ne contenant que l'énoncé sommaire d'une technique, disait qu'il fallait ramener la liqueur où on voulait doser le fer, à un volume constant et y ajouter ensuite une quantité déterminée de sulfocyanate, ainsi que M. Riban lui-même le relève dans la première phrase de son mémoire. M. Riban pourtant n'a pas tenu compte ensuite de cette condition, ce qui empêche de tirer légitimement aucune conclusion des chiffres qu'il a obtenus. — Le verre coloré n'est qu'un accessoire commode ; si on n'en trouve pas, on peut s'en passer. — Enfin, si le procédé ne donne pas la même approximation que celles que donneraient les méthodes pondérales ou

volumétriques lorsqu'on dispose d'une quantité assez grande de substance, ce procédé est seul possible dans le cas où l'on n'a que des quantités très petites de métal. L'erreur relative *maxima*, de 2 0/0 environ, étant constante, on peut atteindre au besoin le centième de milligramme.

M. P. Genvresse a obtenu les acides pyruviques monochloré et bichloré en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur l'acide pyruvique. L'acide pyruvique monochloré est incolore, sirupeux, il bout à 101 degrés sous une pression de 25 millimètres.

L'acide pyruvique bichloré bout à 140 degrés sous une pression de 20 millimètres, il cristallise au bout de quelques jours, et se présente sous la forme de cristaux blancs qui fondent à 57 degrés.

Tous les deux sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Maquenne a déterminé la composition des azotures alcalino-terreux dont il a récemment indiqué la formation, par une union directe des métaux correspondants avec l'azote gazeux. Ces corps renferment toujours une petite quantité de métal en excès dont la proportion peut être appréciée par le volume de l'hydrogène qu'ils dégagent au contact de l'eau.

En tenant compte de cette partie du métal qui n'est pas combinée à l'azote, M. Maquenne a reconnu que les azotures de baryum et de strontium répondent très sensiblement aux formules Ba^3Az^2 et Sr^3Az^2; ils doivent donc être rapprochés de l'azoture de magnésium Mg^3Az^2 déjà connu. De même que ce dernier, les azotures alcalino-terreux restent sans action sur l'alcool absolu à la température de son ébullition.

MM. Le Bel et A. Combes ont complété leur recherche dont il a été question à une des séances du mois de décembre par l'examen de l'action des moisissures sur l'éthylpropylcarbinol qui devient en effet dextrogyre de même que l'alcool de même composition dérivé de la mannite, tandis que les méthylcarbinols deviennent lévogyres; il se confirme donc que l'alcool de la mannite est principalement composé d'éthylpropylcarbinol.

M. Th. Marie a obtenu en appliquant la méthode de C. Hell (action du brome en présence du phosphore à la température du bain-marie) un acide cérotique monobromé fondant à 65-66 degrés.

Deux déterminations de brome ont donné 15°,8 et 15°,96 0/0 de brome, la théorie exige 16°,3.

Il a obtenu de la même manière un acide mélissique bromé fondant à 76-77 degrés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 15. — Sur la fixation de l'azote atmosphérique par le sol et les végétaux (*suite*); par **MM. Arm. GAUTIER** et **R. DROUIN.**

Jusqu'ici nous nous sommes bornés à établir comment variait l'*azote total* dans les *sols nus* d'abord, puis dans les *sols ensemencés*, lorsque ces sols étaient successivement privés ou pourvus de fer, exempts ou non de matières organiques. On a vu que ces dernières jouent un rôle prépondérant, et que la présence des plantes active encore l'enrichissement du sol en azote total. Mais ce fait constaté, le mécanisme de l'assimilation de cet élément nous échappe ; pour l'éclairer, il convient d'établir d'abord séparément comment a varié dans nos expériences l'azote fixé sous chacun des trois états *nitrique*, ammoniacal et organique, dans nos terres nues ou cultivées, privées ou non privées de matières humiques.

Variations de l'azote nitrique.

Ainsi qu'on l'a dit (p. 53), nous avons toujours dosé l'azote nitrique à l'état de bioxyde par la méthode de M. Schlœsing. Des essais préliminaires nous avaient permis de vériller la pureté de nos réactifs.

Eau d'arrosage. — Un litre d'eau d'arrosage (quantité voisine de celle des expériences où l'arrosage a été le plus abondant), légèrement alcalinisée et évaporée à un volume convenable, n'a fourni, par la méthode sus-indiquée, qu'une petite bulle gazeuse absorbable par le sulfate ferreux, mais échappant à la lecture et représentant, par conséquent, des traces non appréciables d'azote nitrique.

Terres. — En ce qui concerne l'azote nitrique des sols, le dosage a porté sur un volume d'eau de lavage correspondant à 165 grammes de terre sèche; ce volume de liquide, préalablement alcalinisé, réduit par évaporation partielle, était introduit dans l'appareil. Les quantités d'AzO recueillies ont été nulles, sauf dans le cas des expériences IV et XI, qui en ont fourni des traces douteuses.

Le ferment nitrique n'a donc joué aucun rôle dans nos expériences.

Ce fait n'a rien qui doive surprendre, étant donnée l'origine artificielle de nos terres et l'absence de quantités sensibles de ni-

trates dans les eaux d'arrosage. Mais il présente ici un double intérêt; il montre, d'une part, que des terres exposées plus de deux mois à l'air des champs n'ont pas été ensemencées par ce ferment nitrique si répandu cependant dans le sol arable. Il établit d'autre part très clairement que les nitrates qu'il contribue à former dans le sol arable ne sont pas indispensables à la fertilisation des sols et à l'assimilation de l'azote par les plantes. L'azote qui préexistait dans nos terres formées de toute pièce y était, comme on le verra, surtout à l'état ammoniacal. On comprend donc qu'en l'absence du ferment nitrique qui eût pu le fixer à l'état de nitrates cet élément ait pu, dans nos expériences I, II, III et IV faites sur les sols nus, se diffuser partiellement dans l'atmosphère.

Variations de l'azote ammoniacal et de l'azote organique.

L'absence d'azote nitrique étant établie, l'azote organique a été déduit par différence de l'azote total et de l'azote ammoniacal. En effet, dans chaque expérience, le gain d'azote total G se composait de la somme algébrique des gains de l'azote organique γ et de l'azote ammoniacal g, soit $G = \gamma + g$.

L'azote ammoniacal a été dosé, comme on l'a dit, à l'aide de l'appareil de M. Schlœsing.

En ce qui concerne les sols, ils étaient lavés soigneusement à l'acide chlorhydrique étendu destiné à dissoudre les sels ammoniacaux que l'on sait être retenus par l'argile et l'humus en présence du calcaire. Ces dosages ont toujours porté sur un volume d'eau de lavage correspondant à 150 grammes de terre sèche.

Un certain nombre d'essais préalables nous ont permis de faire intervenir, à titre de corrections, les traces d'AzH^3 préexistant dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau distillée dont nous avons fait usage.

Nos résultats ont été les suivants :

PREMIÈRE SÉRIE. — *Sols non ensemencés.*

EXPÉRIENCE I. — *Sol privé de fer et de matière organique.*

	Az total (G).	Az ammoniacal (g).	Az organique (γ) $\gamma = G - g$.
Du fond commun..	0,11512	0,11512	»
De l'arrosage.....	0,00303	0,00303	»
	0,11815	0,11815	»
A la fin de l'expérience.	0,11368	0,09150	0,01918
	Perte : 0,00447	**Perte :** 0,02365	**Gain :** 0,01918

Expérience II. — *Même sol que dans l'expérience précédente.*

	Az total (G).	Az ammoniacal (g).	Az organique (γ) γ = G − g.
Du fond commun... ...	0,11512	0,11512	»
De l'arrosage.....	0,00303	0,00303	»
	0,11815	0,11815	»
A la fin de l'expérience.	0,10515	0,10050	0,00495
	Perte: 0,01270	**Perte:** 0,01765	**Gain :** 0,00495

Expérience III. — *Sol pourvu de fer.*

Du fond commun.....	0,12520	0,12520	»
De l'arrosage.....	0,00286	0,00286	»
	0,12806	0,12806	»
A la fin de l'expérience.	0,09866	0,09150	0,00416
	Perte: 0,02940	**Perte:** 0,03356	**Gain :** 0,00416

Expérience IV. — *Même sol que dans l'expérience précédente.*

Du fond commun.	0,12520	0,12520	»
De l'arrosage.....	0,00286	0,00286	»
	0,12806	0,12806	»
A la fin de l'expérience.	0,11056	0,08100	0,02656
	Perte: 0,01750	**Perte:** 0,04406	**Gain :** 0,02656

Expérience V. — *Sol pourvu de matière organique.*

Du fond commun.....	0,11258	0,11258	»
Du charbon.....	0,11833	»	0,11833
De l'arrosage.....	0,00350	0,00350	»
	0,23441	0,11608	»
A la fin de l'expérience.	0,33193	0,01230	0,32263
	Gain: 0,10052	**Perte:** 0,10378	**Gain :** 0,20430

Expérience VI. — *Sol pourvu de fer et de matière organique.*

Du fond commun.....	0,12235	0,12235	»
Du charbon.....	0,11833	»	0,11833
De l'arrosage.....	0,00303	0,00303	»
	0,24371	0,12538	»
A la fin de l'expérience.	0,25925	0,01290	0,24635
	Gain: 0,01554	**Perte:** 0,11248	**Gain :** 0,12802

Expérience VII. — *Même sol que dans l'expérience précédente.*

	Az total (G).	Az ammoniacal (g).	Az organique $\gamma = G - g$.
Du fond commun.....	0,12235	0,12235	»
Du charbon.....	0,11833	»	0,11833
De l'arrosage.	0,00303	0,00303	»
	0,24371	0,12538	»
A la fin de l'expérience.	0,44506	0,01070	0,43136
Gain :	0,20135	Perte : 0,11468	Gain : 0,31603

Deuxième série. — *Sols ensemencés.*

Expérience VIII. — *Sol privé de fer et de matière organique.*

	Az total.	Az ammoniacal (du sol).	Az organique (du sol).
Du fond commun.....	0,11512	0,11512	»
Des semences.....	0,23420	»	»
De l'arrosage.....	0,00733	0,00733	»
	0,35665	0,12245	»
Du sol après expérience.	0,17820	0,11827	0,05993
De la récolte.....	0,3590	»	»
	0,53720	»	»
	0,35665	»	»
Gain :	0,18055	Perte : 0,00418	Gain : 0,05993

Expérience IX. — *Sol pourvu de fer.*

Du fond commun.....	0,12520	0,12520	»
Des semences.....	0,23420	»	»
De l'arrosage.....	0,00716	0,00716	»
	0,36656	0,13236	»
Du sol après expérience.	0,15581	0,11085	0,04196
De la récolte.....	0,37830	»	»
	0,53411	»	»
	0,36656	»	»
Gain :	0,16755	Perte : 0,02151	Gain : 0,04196

Expérience X. — *Sol pourvu de matière organique.*

	Az total.	Az ammoniacal (du sol).	Az organique (du sol).
Du fond commun.....	0,11258	0,11258	»
Du charbon.....	0,11833	»	0,11833
Des semences.....	0,23120	»	»
De l'arrosage..... ..	0,00733	0,00733	»
	0,47244	0,11991	»
Du sol après expérience.	0,32377	0,10307	0,22070
De la récolte.....	0,35590	»	»
	0,67967	»	»
	0,47244	»	»
Gain :	0,20723	Perte : 0,01684	Gain : 0,10237

Expérience XI. — *Sol pourvu de fer et de matière organique.*

Du fond commun.....	0,12235	0,12235	»
Du charbon.....	0,11833	»	0,11833
Des semences.....	0,23120	»	»
De l'arrosage.....	0,00573	0,00573	»
	0,48061	0,12808	»
Du sol après expérience.	0,31455	0,10312	0,21143
De la récolte.....	0,41430	»	»
	0,72885	»	»
	0,48061	»	»
Gain :	0,24824	Perte : 0,02496	Gain : 0,09310

L'étude et la comparaison de tous ces chiffres donne lieu aux considérations suivantes :

A. *En ce qui concerne les sols non ensemencés* (Expériences I à VII inclusivement), on voit qu'il n'y a eu gain d'*azote total* que dans les sols pourvus de matière humique, et qu'il y a dans tous ces cas perte d'azote ammoniacal. Dans les expériences V, VI et VII, on pourrait supposer que cet azote ammoniacal disparu s'est uni à l'état organique à l'acide ulmique dont le sol avait été pourvu. Mais il ne saurait en être ainsi dans les expériences I, II, III et IV, où le sol était exempt de matière organique. Dans ces quatre cas, il s'est produit à la fois une diminution de l'azote ammoniacal et une diminution de l'azote total. La diminution de l'azote ammoniacal étant en excès sur la perte de l'azote total, il faut en

conclure qu'une partie de cet azote s'est diffusé dans l'air. Loin d'emprunter de l'ammoniaque à l'atmosphère, les sols entretenus humides, mais pauvres ou privés totalement de matière organique, comme les nôtres, exhalent de l'ammoniaque, du moins en l'absence du ferment nitrique. Si celui-ci intervient, une partie de cet azote ammoniacal peut être fixé; ce n'était pas ici le cas. Une autre partie de l'azote primitif de nos terres y a subsisté à l'état d'ammoniaque, et nous la retrouvons sous cette forme dans nos terres à la fin de l'expérience. Quant au surplus (en moyenne 0gr,014 par kilogramme de terre, ou 1gr,750 par mètre carré pour l'épaisseur de nos vases), *il est passé à l'état d'azote organique*.

Ce fait, de prime abord surprenant, puisqu'il s'agit de sols dont la composition était purement minérale, trouve son interprétation dans l'intervention des organismes microscopiques apportés par l'air.

Nous avons en effet observé, au cours de nos expériences, que la surface blanche de nos sols avait souvent revêtu une très légère coloration verdâtre. Le microscope nous a révélé, dans la couche la plus superficielle, la présence d'algues unicellulaires de forme globuleuse, présentant un diamètre moyen de 4 à 8 μ, se reproduisant par segmentation ; ce sont ces petits cryptogames polymorphes qui constituent le plus souvent l'enduit vert des pierres, des terres humides et des troncs d'arbres (*Pleurococcus vulgaris*, Meneg; *Protococcus viridis*, Agard et Rabenhorst; etc., etc.).

Ces algues, en proportion très discrète dans nos expériences, n'en ont pas moins joué un rôle remarquable. En effet, dans les Expériences I et II, où les sols étaient identiques, la quantité d'*azote ammoniacal* transformé en *azote organique* a été près de quatre fois plus grande dans le cas I, où les algues étaient relativement abondantes, que dans le cas II, où elles étaient à peine sensibles. Mais nous ne pensons pas que cette végétation cryptogamique ait agi directement en fixant l'azote libre de l'atmosphère, ainsi que le montrent les nombres de notre tableau (Expériences I et II); elle est intervenue surtout en fixant à l'état organique une partie de l'azote que le sol contenait déjà sous forme d'ammoniaque. Dans les Expériences I, III et IV, relatives à des sols privés de matière organique, la végétation cryptogamique, quoiqu'elle ait été relativement abondante, n'est parvenue qu'à retenir une partie de l'azote ammoniacal préexistant, tandis qu'il y a eu gain notable d'azote dans l'expérience V, où cette végétation est à peine intervenue, mais où le sol était pourvu de matière organique. Le mécanisme par lequel les algues ont surtout retenu l'azote ammoniacal, qui

tendait à s'échapper du sol, est devenu évident dans ces expériences faites sans matière organique qui tend à fixer l'azote de l'air, et en l'absence du ferment nitrique qui aurait l'azote ammoniacal des terres. Les algues monocellulaires ont agi, dans ces cas, non comme des agents fixateurs de l'azote libre, mais bien en conservant et assimilant à l'état organique l'azote ammoniacal du sol ; le rôle prépondérant dans la fixation de l'azote atmosphérique étant dévolu aux matières ulmiques. On comprendra toute l'importance de cette intervention de ces algues superficielles, si l'on songe aux quantités d'azote ammoniacal qui tendent à s'échapper du sol, surtout en présence des ferments bactériens anaérobies de la terre arable. Ajoutons que ces algues sont universellement répandues, et que si les conditions particulières où nous nous étions placés (sols artificiels dépourvus de ferments nitriques et de matières organiques) étaient propres à nous faire découvrir leur rôle, elles étaient loin d'être favorables à leur activité, ces algues ne s'étant jamais développées spontanément sur nos terres que d'une façon très discrète. Il faut donc penser que, dans les circonstances ordinaires, ce rôle est bien plus actif encore ; peut-être même lorsqu'elles sont en connexion avec le sol et les microbes, ne sont-elles pas dépourvues de la faculté d'absorber l'azote atmosphérique que nous avons constatée chez les végétaux supérieurs. Il est possible enfin, probable même, que d'autres espèces microscopiques du sol et certains microbes puissent jouir de propriétés analogues et au besoin suppléer ces algues.

B. *En ce qui concerne les sols ensemencés* (Expériences VIII à XI inclusivement), le développement de la végétation introduit dans les migrations de l'azote une complication qui ne nous aurait pas permis d'analyser le phénomène général, si nous n'avions pas établi, au préalable, comment se comportent les sols nus. Comme, dans ces derniers cas, nous avons toujours observé, en présence des végétaux, une diminution de l'azote ammoniacal et une augmentation constante de l'azote organique, on peut donc affirmer que l'intervention des plantes n'a troublé en rien l'ordre général des phénomènes précédemment observés dans les sols nus.

L'intervention des végétaux confère au sol les éléments de fertilité et l'aptitude à l'assimilation de l'azote atmosphérique qu'introduit dans les sols nus la matière organique. Les expériences VIII et IX montrent que dans les cas où le sol était primitivement privé d'humus il y a eu, en moyenne, un gain de 0^{gr},230 d'azote total par kilogramme de terre. Mais, même en présence des plantes, la matière organique ternaire préalablement mêlée au sol contribue à

son enrichissement en azote (Expériences X et XI : *Azote total assimilé*, 0gr,284 par kilogramme).

Dans toutes ces expériences, nous avons constaté la présence des algues microscopiques, bien que leur intervention dans l'expérience X ait été à peine sensible ; nouvelle démonstration que ce ne sont pas ces êtres inférieurs qui sont particulièrement et uniquement aptes à rendre assimilable l'azote libre de l'air.

Puisqu'il est démontré, d'autre part, que la végétation des légumineuses constitue elle-même un mode particulier de fixation de l'azote atmosphérique, on peut se demander si son action s'exerce directement sur l'atmosphère par ses organes aériens, et indirectement en provoquant, par leurs sécrétions radicellaires, certaines réactions des éléments minéraux et organisés du sol au sein de l'atmosphère souterraine. La quantité d'azote contenue dans les semences étant, dans toutes nos expériences, de 0gr,2342, et la quantité moyenne de l'azote contenu dans les récoltes étant de 0gr,3768, il s'ensuit que les végétaux se sont enrichis en moyenne de 0gr,1426 d'azote dans chaque expérience. Or, en comparant les sols ensemencés avec les sols de même nature demeurés stériles, nous avons constaté dans les premiers, *sous l'influence de la végétation*, une plus-value d'azote s'élevant en moyenne à 0gr,15653, somme supérieure à la précédente. Ce qui nous amène au calcul suivant :

	gr.
Totalité de l'azote (sol et récolte) fixé *sous l'influence de la végétation*	0,15653
Azote fixé dans les végétaux eux-mêmes	0,14260
Surplus retrouvé dans le sol	0,01393

D'où il suit que, loin d'emprunter de l'azote au sol, les végétaux lui en ont fourni sous forme d'exsudats, de décomposition partielle des organes souterrains, de débris divers (1), peut être même sous l'influence de cette sécrétion acide et digestive dont les racines sont le siège. Le sol s'est ainsi trouvé *enrichi en azote après la récolte*.

C'est ainsi que nos dosages viennent définitivement confirmer

(1) Il va sans dire que cette énumération comprend les menus fragments des radicelles qui ont pu nous échapper lors de la séparation des végétaux d'avec le sol où ils avaient poussé. La finesse du tamis qui nous a servi dans cette opération et le soin minutieux que nous y avons apporté nous autorisent à penser que ces menus fragments ne représentaient guère que les desquamations et les ruptures auxquelles les racines sont naturellement sujettes. A plus forte raison n'égalaient-ils pas à beaucoup près les débris qu'on abandonne au sol après la récolte dans les terres soumises aux grandes cultures.

les observations de la pratique agricole et justifier la réputation des légumineuses en tant qu'espèces « améliorantes » (1). Il va sans dire que nous nous gardons d'étendre ces conclusions à d'autres plantes sur lesquelles nous n'avons pas expérimenté, tout en admettant, comme très probable, que l'accumulation de l'azote dans le sol par le fait de la culture ne soit pas exclusivement propre à la seule famille végétale des légumineuses.

Conclusions.

De cette longue série d'expériences et d'analyses, nous tirerons les conclusions générales qui suivent :

1° Le sol nu emprunte à l'atmosphère des quantités notables d'azote, à l'expresse condition qu'il contienne des matières organiques oxydables qui sont l'intermédiaire indispensable de cet emprunt ;

2° Les oxydes et sels de fer accélèrent ce phénomène, mais ne sont pas absolument nécessaires ;

3° Quel que soit son état initial, l'azote ainsi soustrait à l'atmosphère se transforme en azote organique ;

4° Le sol nu est le siège d'une déperdition continue de l'azote ammoniacal que lui apportent en partie les vents et les pluies, mais qui provient surtout des fermentations qui se passent dans son sein. Dans les sols arables, l'intervention du ferment nitrique entrave cette action, comme l'a montré M. Schlœsing, en faisant disparaître la tension ammoniacale. Nous avons, en outre, observé que les algues monocellulaires, même en faible proportion, agissent dans le même sens, en fixant l'azote, non plus à l'état nitrique, mais à l'état organique ;

5° La perméabilité, la division et le tassement des terres jouent un rôle considérable dans la fixation de l'azote. Les sols tassés, rendus peu perméables par un léger excès de kaolin ou par le vernis des vases où ils étaient contenus, ont absorbé dans nos essais jusqu'à 13 fois moins d'azote que les mêmes sols rendus physiquement perméables : d'où cette nécessité rigoureuse, reconnue de tout temps, de l'amendement et de l'ameublissement des terres ;

6° L'intervention des légumineuses a doublé dans nos expériences la quantité d'azote total fixé (sol et récolte). Certains végé-

(1) On verra plus loin le résumé des expériences de MM. Hellriegel et Wilfarth, ainsi que celles de MM. Schlœsing fils et Laurent qui ont confirmé nos observations de 1887 à ce sujet.

taux phanérogames empruntent donc à l'air, directement ou indirectement, une partie de l'azote de leurs tissus;

7° Les organismes unicellulaires aérobies, et particulièrement certaines algues universellement répandues à la surface des terres arables, interviennent dans l'enrichissement en azote des terres même privées de toute autre végétation et exemptes de toute matière organique;

8° Les conclusions précédentes portent sur le mécanisme de la fixation de l'azote par le sol. Quant à l'état sous lequel cet azote a été emprunté à l'atmosphère, nos expériences ayant été faites à l'abri de la pluie, mais à l'air libre, nous n'avons abordé cette question qu'avec une certaine réserve. Nous pensons néanmoins l'avoir éclairée indirectement. Nous avons observé, en effet, au cours de ces recherches, que les quantités d'azote total assimilées en soixante-dix-huit jours par les sols nus, enrichis en matières organiques, ont été, pour une même surface et un même temps, de 10 à 13 fois aussi grandes que les quantités d'azote ammoniacal fixées par l'eau acidulée exposée à l'air de Paris dans les expériences antérieures de M. Schlœsing (1). Or, il était impossible d'admettre qu'en pleine campagne de Brie, où nous étions placés, le titre ammoniacal de l'atmosphère ait été 10 à 13 fois aussi grand que dans les expériences de M. Schlœsing, faites à Paris. Il faut en conclure, surtout en l'absence de traces dosables d'azote nitrique dans nos terres, que l'apport d'ammoniaque atmosphérique ne suffit pas à expliquer l'accumulation de l'azote dans les sols nus sur lesquels nous expérimentions. Loin d'emprunter de l'ammoniaque à l'air, ils ont toujours perdu une partie de leur azote ammoniacal préexistant, lorsqu'ils n'étaient pas munis de matière organique ou d'algues tendant à le fixer. L'intervention des poussières organiques, toujours la même du reste dans toutes nos expériences, et dont le résultat a été nul ou négatif dans celles sans matières organiques, ne suffit pas non plus à expliquer l'enrichissement de nos terres en

(1) Schlœsing, Contribution à l'étude de la Chimie agricole (*Encyclopédie Frémy*, t. 10, p. 40 et 41). M. Schlœsing a trouvé 0^{gr},020 d'AzH^3 (soit 0^{gr},0165 d'Az) absorbés en vingt-quatre heures par mètre carré de liqueur acide exposée dans une atmosphère qui contenait 0^{gr},002 d'AzH^3 par 100 mètres cubes; ce qui, en soixante-dix-neuf jours, correspond à 1^{gr},303 d'Az par mètre carré. Nous avons, dans nos expériences portant sur les sols nus pourvus de matière organique, constaté la fixation de 13^{gr},477 d'Az pour la même surface et le même temps. (Moyenne de l'Az fixé par nos sols nus : 0^{gr},1058; surface de chaque sol : 78^{cmq},5. Soit, par mètre carré : 13^{gr},477 d'Az. Dans une expérience, le maximum d'azote fixé par mètre carré a été de 17^{gr},46, soit 13,4 fois plus que dans le cas de l'acide sulfurique étendu exposé à l'air.

azote. Ces poussières n'apportent au sol, d'après M. Schlœsing, que la 45e partie environ de celui que lui fournirait l'azote ammoniacal de l'air, s'il était entièrement absorbé comme par une surface acide. Dans nos expériences, elles n'expliqueraient que la 450e partie de l'azote total fixé en moyenne par le sol nu.

Il suit de là que la fixation directe de l'azote libre de l'air par nos terres, et grâce à l'intermédiaire des matières organiques, explique seule l'enrichissement du sol en cet élément, tel qu'il a été constaté dans les expériences que l'on vient de relater.

Depuis l'époque où nous avons publié les premiers résultats de nos recherches (1888), le problème de la transformation de l'azote de l'air en azote organique par le sol arable et les plantes a été vivement éclairé, sinon résolu dans tous les cas.

La fixation de l'azote gazeux de l'atmosphère par certains végétaux est aujourd'hui universellement acceptée. L'observation déjà ancienne (1) des nodosités qu'on observe sur les racines des légumineuses et la découverte des bactéroïdes qu'elles renferment a même permis d'aborder dans ce cas le mécanisme presque complet de cette fixation. Il résulte des travaux de MM. Bréal, Hellriegel et Wilfarth, Laurent (2), que ces nodosités sont des tumeurs parasitaires inoculables, et que les organismes inférieurs qui les déterminent forment avec les racines de leur hôte une véritable association ou symbiose qui paraît être la condition nécessaire de la fixation de l'azote par ces plantes. On comprend dès lors que cette fixation n'ait pu être observée par Boussingault lorsqu'il opérait sur des sables calcinés.

Tout récemment, MM. Th. Schlœsing fils et Laurent (3) ont réalisé une série importante d'expériences *en vases clos*, dans laquelle ils sont parvenus à doser, au commencement et à la fin des essais, non seulement l'azote du sol et des plantes, mais encore l'azote de l'atmosphère confinée où elles vivaient. Par cette méthode, qui porte en elle-même sa preuve et sa contre-épreuve et satisfait pleinement l'esprit, ils ont vérifié que l'azote libre est changé en azote organique par des pois cultivés dans des sols purement minéraux, additionnés seulement, après calcination, de fragments de nodosités fraîches de légumineuses. Dans des sols identiques,

(1) Prillieux, *C. R.*, décembre 1890.

(2) Bréal, *C. R.*, août 1888. — Hellriegel et Wilfarth, *Annales agronomiques*, t. **13** et **14**, et *Rev. scientif.*, 30 mars 1889. — Laurent, *Rev. scientif.*, 29 novembre 1890, p. 699.

(3) *C. R.*, t. **111**, p. 750 (1890), et t. **113**, p. 776 (1891).

mais non ensemencés avec les bactéroïdes, la fixation de l'azote n'a pas eu lieu. En outre, les mêmes savants ont constaté que l'avoine (*graminée*), le cresson, la moutarde (*crucifères*) et la spergule (*caryophyllée*), placées dans des conditions identiques à celles qui suffisent aux légumineuses, ne fixent pas d'azote.

Enfin, le rôle des algues inférieures, dont nous avions les premiers reconnu l'importance dans nos expériences de 1888, a été également vérifié par MM. Schlœsing fils et Laurent. Ces auteurs se sont bornés toutefois à constater que la présence des végétaux inférieurs à chlorophylle favorise la fixation de l'azote atmosphérique, sans entrer, comme nous l'avions fait, dans la discussion du mécanisme suivant lequel leur action s'exerce, mécanisme que nous avons exposé plus haut.

Par contre l'*assimilation de l'azote libre par les sols nus* a été l'objet de controverses très vives.

Dans une suite d'expériences conduites avec une grande précision, M. Schlœsing père a étudié de nombreux échantillons de sols naturels (kaolin, sables, terres calcaires, siliceuses et argilo-siliceuses ayant ou non servi à la culture de légumineuses). Il les a placés tantôt dans des enceintes fermées, tantôt dans de grandes allonges où circulait un courant d'air, tantôt à l'air libre. Il a soumis à l'analyse le sol et l'atmosphère confinée, au début et à la fin de chaque expérience. Or il déclare n'avoir constaté dans aucun cas la fixation sur ses terres de quantités d'azote libre dépassant les limites des erreurs imputables aux procédés analytiques employés (1).

Mais d'autre part M. Berthelot poursuivait et variait ses recherches sur le même sujet et arrivait à des résultats contraires. Ayant pris trois terres différentes, argileuses et faiblement calcaires, il sema dans chacune d'elles *six espèces de légumineuses* (lupin, vesce, trèfle, luzerne, etc.), *en ayant soin d'opérer comparativement sur les mêmes terres nues.* M. Berthelot s'était placé dans quatre conditions différentes, savoir : *à l'air libre* sous abri ; — *dans des cloches* de 45 litres *hermétiquement closes ; — dans des cloches semblables où l'on faisait passer lentement chaque jour* 50 *litres d'air* privé d'AzH^3 et de poussières et où l'on introduisait quotidiennement 1 litre de CO^2. Enfin *il ensemença avec les microbes*, supposés aptes à déterminer la fixation de l'Az, les trois terres précédentes, prises comparativement à l'état naturel et à l'état stérilisé et *placées dans*

(1) *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 805, 898, 98; *Ibid.*, t. **107**, p. 290, et t. **109**, p. 210 (1889).

des récipients fermés. Le nombre des expériences ainsi exécutées dépasse 60.

Ces expériences ont fourni à leur auteurs des résultats qui lui permettent de conclure que, dans les essais qu'ils a faits et avec les terres employées par lui, il y a eu constamment fixation d'azote, aussi bien en vases hermétiquement clos que sous abri et à l'air libre ; avec les terres nues (sauf dans deux cas), aussi bien qu'en présence des légumineuses (1).

Ce n'est pas ici le lieu de rappeler les discussions qui se sont élevées entre M. Schlœsing et M. Berthelot à l'occasion de leurs observations en apparence contradictoires (2).

A ne considérer que les faits en eux-mêmes : il est incontestable qu'il n'y a point eu fixation d'azote libre sur les sols de M. Schlœsing et dans les conditions particulières où il s'est placé. Mais ces résultats négatifs ne valent que pour les conditions expérimentales que M. Schlœsing a réalisées ; de même que les expériences de Boussingault démontraient la fixation de l'azote par les légumineuses seulement dans les sols calcinés (3).

Il n'en reste pas moins établi par les expériences de M. Berthelot et par les nôtres que dans des conditions favorables *le sol fixe l'azote gazeux de l'atmosphère sans l'intervention des végétaux supérieurs.*

Nous pensons même que l'on peut aujourd'hui, grâce à l'ensemble des documents que nous venons de rapporter, se faire une idée suffisante du mécanisme de ce phénomène important.

Pour cela, faisant abstraction du rôle du fer et de ses composés, sur lequel nous avons suffisamment insisté, nous rappellerons que l'épuisement du sol en azote est fonction à la fois, d'une part de l'ameublissement et de la ventilation profonde du sol, de l'autre de la présence des matières humiques ternaires et oxydables, enfin de l'intervention des micro-organismes signalée par M. Berthelot dès 1885.

Ces trois élémenls : oxygène de l'air, matières organiques ternaires et ferments organisés, entrent en jeu simultanément dans les terres arables. M. Pasteur a souvent insisté sur ce fait que

(1) *C. R.*, 1888, t. **107**, p. 372, et 1889, t. **108**, p. 700. Voir aussi : *Ann. de chim. et de phys.*, avril 1889.

(2) Berthelot, *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 1049 et 1214; 1889, t. **109**, p. 277 et 417. — Schlœsing, *C. R.*, 1888, t. **106**, p. 1123, et 1889, t. **109**, p. 345.

(3) Une remarque analogue est applicable aux expériences négatives de MM. Schlœsing fils et Laurent, en ce qui concerne la fixation de l'azote par les sols nus (*C. R.*, t. **113**, p. 776).

l'union à l'oxygène des matières organiques en apparence les plus oxydables, telles que le sang, les urines, le bois, se fait avec une grande lenteur et s'arrête bientôt totalement en l'absence des microbes (1). Cette oxydation devient, au contraire, rapide et continue, si ces matières sont soumises à l'action des êtres inférieurs qui végètent dans le sol. Dans ce cas, comme dans l'oxydation de l'alcool par le *mycoderma aceti*, on ne saurait méconnaître que les microbes aérobies impriment à l'oxygène qu'ils transportent sur la matière organique une activité singulière. Cette activité est comparable à celle que l'on observe dans l'oxydation lente du phosphore à l'air, dans celle de la mousse de platine à froid par la soude la plus diluée, dans celle de l'éther, etc. : autant de cas où, grâce à l'énergie supplémentaire développée par l'attaque du corps le plus oxydable, l'azote ambiant est, en petite quantité et à la température ordinaire, transformé en composés nitreux et nitriques.

Quelque faible que soit la proportion d'azote fixée grâce à l'oxydation microbienne de l'humus par un semblable mécanisme, elle est aussitôt transformée en matière complexe par les micro-organismes des terres arables.

Dans les profondeurs du sol, dans les points imparfaitement aérés des terres, les anaérobies dégageront plus tard cet azote à l'état d'ammoniaque ou de corps analogues, voire même d'azote libre. Cette partie de l'azote dont le sol s'était enrichi aux dépens de l'air serait perdue dans l'atmosphère, ou nitrifiée et entraînée par les eaux de drainage, si les algues de la surface, les plantes et, sans doute, divers organismes inférieurs, encore indéterminés, n'intervenaient, comme on l'a vu, pour fixer dans leurs tissus cet azote nitrique, ammoniacal ou amidé, en le transformant en composés azotés complexes dont ils construisent leurs cellules.

N° 16. — Sur l'indo-thymol. Préparation de la thymoquinone ; par M. P. H. BAYRAC.

J'ai obtenu l'indophénol du thymol ou indothymol de la façon suivante :

18 grammes de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sont dissous dans deux litres d'eau, et la solution, portée à 35-40°, est transformée en paramidodiméthylaniline par 15 grammes de poudre de zinc. La solution, presque incolore, est filtrée très rapidement dans un flacon contenant 15 grammes de thymol dissous

(1) *C. R.*, 20 avril 1863.

dans un litre d'une solution au centième de soude caustique. Au liquide bien agité, on ajoute 10 grammes de bichromate de potassium dissous dans 500 grammes d'eau, puis de l'acide acétique, jusqu'à réaction faiblement acide. L'indothymol précipite immédiatement; on filtre. Le produit recueilli sur le filtre est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. Pour avoir de beaux cristaux d'indothymol, il faut traiter rapidement le précipité brut, desséché, des filtres par une petite quantité d'alcool à 90° (50^{gr}. environ), qui enlève des matières colorantes étrangères avec très peu d'indothymol; puis le résidu est dissous dans une quantité suffisante d'alcool à 95°, et la solution obtenue soumise à l'évaporation lente. Si les cristaux ne sont pas franchement verdâtres, il faudra les traiter rapidement par de l'alcool à 90°, qui dissoudra l'impureté déposée à la surface des cristaux.

On obtient ainsi de longues aiguilles appartenant au système du prisme doublement oblique ; l'angle des faces est égal à 133°,5. Ces cristaux présentent plusieurs modifications : quelques-uns sont des prismes à six pans provenant de troncatures sur les arêtes latérales; d'autres ont à leurs extrémités deux faces formant un toit, provenant de troncatures sur deux angles opposés des bases. Ces cristaux sont dichroïques : deux faces opposées sont vertes par réflexion, les deux autres violettes.

Le dosage de l'azote de ces cristaux, effectué au moyen du procédé de Dumas modifié par MM. Cazeneuve et Hugounenq, a donné les résultats suivants :

Substance employée.....	0^{gr},368
Volume d'azote.....	35^{cc} à 18°
Pression barométrique.....	747^{mm}
Poids d'azote.....	0,0376 .
soit.....	10.21 %

La formule $Az\begin{cases}<\begin{matrix}C^6H^4Az(CH^3)^2\\C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O\end{matrix}\\ \text{———————}\end{cases}$ exige 9.93 0/0.

L'indothymol fond à 69°,5 et est très légèrement sublimable. Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines. Il est soluble dans l'alcool, la solution est d'un beau bleu; un peu soluble dans la ligroïne, la solution est rouge violacé; un peu soluble dans l'éther et la benzine, la solution est bleu violacé.

L'acide acétique cristallisable dissout l'indothymol sans l'altérer, la solution est verte. Les acides minéraux, même dilués, le décomposent presque instantanément. Le produit de la réaction, trai-

té par l'éther, abandonne à ce dissolvant de la thymoquinone qui cristallise par évaporation. Le liquide que l'éther n'a pas dissous est bleu et devient immédiatement rouge violacé par addition d'alcool, ou au bout d'un certain temps au contact de l'air. Ce liquide contient des dérivés de la diméthylaniline. La réaction est conforme à la constitution des indophénols, elle confirme la formule de l'indothymol :

$$Az\left\langle \begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O \end{matrix} \right\rangle + 2H^2O = C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2 + C^6H^4.Az(CH^3)^2 + AzH^3.$$

De cette réaction découle une méthode de préparation de la thymoquinone, que les procédés généralement employés donnent en petite quantité :

On ajoute à l'indothymol 10 fois son poids d'acide sulfurique au dixième, et on chauffe doucement : la décomposition est rapide, elle est complète au bout de quelques minutes. Après refroidissement, on ajoute de l'éther qui enlève la thymoquinone. Le résidu de l'évaporation de l'éther est traité par un mélange d'alcool et d'éther, et la solution éthéro-alcoolique filtrée donne par évaporation de la thymoquinone pure. Le rendement est théorique.

Les alcalis sont sans action sur l'indothymol.

En réduisant l'indothymol par le zinc et l'acide acétique, on obtient la leucobase très oxydable, que nous cherchons à isoler.

Nous continuons l'étude de l'indothymol et de la thymoquinone.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.)

N° 17. — Sur l'acide diméthylamidopropionique ; par M. E. DUVILLIER.

L'acide diméthylamidopropionique s'obtient en faisant réagir à 100°, en vase clos, un excès de diméthylamine en solution dans l'eau (3 mol.) sur de l'acide α-bromopropionique (1 mol.). Après quelques heures d'action, le produit est traité par un excès de baryte bouillante, pour décomposer le bromhydrate de diméthylamine formé; puis toute la baryte est exactement précipitée par l'acide sulfurique; enfin l'acide amidé est mis en liberté à l'aide de l'oxyde d'argent. Après enlèvement, par l'hydrogène sulfuré, d'un peu d'argent dissous, on met le produit en digestion à une douce température, pendant 8 à 10 heures, avec de l'hydrate de cuivre récemment précipité. On obtient ainsi le sel de cuivre de l'acide amidé qui cristallise très bien, ce qui permet de le séparer facilement des produits secondaires de la réaction. En décomposant

ensuite par l'hydrogène sulfuré le diméthylamidopropionate de cuivre, on obtient l'acide diméthylamidopropionique pur.

Acide diméthylamidopropionique CH^3-$CH.Az(CH^3)^2$-CO^2H. — Cet acide, retiré de son sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est insoluble dans l'éther. L'éther le précipite de sa solution alcoolique à l'état d'une masse pâteuse. La solution aqueuse de cet acide, amenée à consistance sirupeuse, se prend en une masse de fines aiguilles difficiles à séparer du sirop.

Cet acide, chauffé, fond et se volatilise, mais en se décomposant partiellement.

Chlorhydrate d'acide diméthylamidopropionique

$$CH^3\text{-}CH\text{-}Az(CH^3)^2\text{-}CO^2H.HCl.$$

— Le chlorhydrate de l'acide diméthylamidopropionique est cristallisable, mais il est très soluble ; il est également fort soluble dans l'alcool, d'où il se dépose en aiguilles groupées.

Chloroplatinate d'acide diméthylamidopropionique. — Ce chloroplatinate cristallise facilement en gros cristaux clinorhombiques. Ils sont rouge orangé foncé et leur poudre est jaune orangé. Ils renferment 4 molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 110°.

Ce chloroplatinate est insoluble dans l'éther sec. Il est soluble dans l'alcool et l'éther le précipite de sa solution dans l'alcool sous forme d'une masse poisseuse. Il se dissout à la température de 14° dans un peu plus de son poids d'eau, soit exactement 1,19. 100 parties d'eau dissolvent donc 83,63 de ce sel. Il répond à la formule

$$\left[\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}Az(CH^3)^2\text{-}CO^2H \\ \| \\ HCl \end{matrix}\right]^2 . PtCl^4 + 4H^2O.$$

A l'analyse il a fourni les résultats suivants :

I. 1gr,398 perdirent 0gr,147 d'eau.
II. 0gr,831 du sel sec laissèrent 0gr,254 de platine.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
4 H^2O.....	10.09	10.51	»
Sel sec Pt.....	30.45	»	31.05

Chloro-aurate d'acide diméthylamidopropionique. — Ce chloro-aurate est en prismes clinorhombiques. Il est très soluble dans

l'eau, dans l'alcool et l'éther renfermant une petite quantité d'alcool. Dans l'éther il se dissout faiblement en formant une huile lourde. Il répond à la formule :

$$CH^3\text{-}CH\text{-}Az(CH^3)^2\text{-}CO^2H.AuCl^3$$
$$\quad\quad\quad

III. 0gr,713 de sel sec ont fourni 57 centimètres cubes d'azote mesurés sur l'eau à 13°,9, à la pression corrigée de 770mm,76.

IV. 0gr,900 de sel sec ont fourni 0gr,237 d'oxyde de cuivre.

		Trouvé.			
	Calculé.	I.	II.	III.	IV.
C^{10}.....	10.60	»	10.41	»	»
H^{20}.....	6.76	»	6.95	»	»
Az^2.....	9.47	»	»	9.51	»
O^4.....	21.69	»	»	»	»
Cu.....	21.48	»	»	»	21.03
	100.00				
$7H^2O$.....	29.89	29.12	»	»	»

N° 18. — Action de l'ammoniaque sur l'acide bromo-isobutyrique; par **MM. E. DUVILLIER** et **F. CHANCEL.**

L'un de nous ayant montré qu'il se forme de l'acide diméthylacrylique dans l'action de l'ammoniaque et des ammoniaques composées sur l'acide bromoïsovalérique (1), nous avons fait réagir l'ammoniaque et l'acide bromoïsobutyrique, moins pour préparer l'acide amidoïsobutyrique qu'Urech (2), Heintz (3), Tiemann et Friedländer (4) avaient obtenu déjà par d'autres moyens, que pour étudier les produits secondaires de la réaction et y rechercher en particulier la formation de l'acide méthylacrylique.

A cet effet, nous avons fait réagir pendant quelques heures, à 100°, en vase clos, de l'acide bromoïsobutyrique (1 mol.) et de l'ammoniaque aqueuse en excès (3 mol.). Le produit de la réaction fut ensuite traité par un excès de baryte bouillante pour décomposer les sels ammoniacaux formés et chasser l'ammoniaque, puis distillé après précipitation exacte de tout le baryum par l'acide sulfurique.

I. — Il distille un produit acide entraîné par la vapeur d'eau. Celui-ci, après neutralisation par la soude, évaporation presque à sec et traitement par l'acide sulfurique, fournit un produit acide qui distille de 155 à 175°. Ce produit est un mélange d'acide isobutyrique et d'un acide crotonique, dans lequel celui-ci entre pour 8 0/0 environ. Nous avons déterminé l'acide non saturé que renferme ce produit d'après le poids d'iode qu'il fixe. 1gr,003 de

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. **5**, p. 848; 1891.
(2) *Annalen der Chemie*, t. **164**, p. 255; 1872.
(3) *Annalen der Chemie*, t. **198**, p. 42; 1879.
(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **14**, p. 1790; 1881.

ce produit acide ont absorbé 0gr,225 d'iode, ce qui correspond à 0gr,777 d'acide crotonique. En outre, cet acide absorbe le brome avec échauffement et décoloration. Enfin, il s'unit avec échauffement à l'acide bromhydrique fumant.

On se trouve donc en présence d'un acide non saturé, qui doit être dans le cas présent l'acide méthylacrylique selon toute apparence.

II. — Après avoir chassé par l'ébullition la majeure partie de cet acide crotonique, le résidu de la distillation fut agité avec de l'éther, qui en extrait de l'acide oxy-isobutyrique très facile à caractériser. En effet, après avoir chassé l'éther, il reste comme résidu un acide qui cristallise très facilement en aiguilles aplaties et qui se sublime déjà avant 100°. Cet acide, transformé en sel de zinc par ébullition avec l'hydrate de zinc, fournit en outre un sel de zinc peu soluble dans l'eau, caractéristique et répondant à l'analyse et à la composition de l'oxy-isobutyrate de zinc cristallisé avec 2 molécules d'eau $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C.OH\text{-}CO^2\right)^2Zn + 2H^2O$.

A l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0gr,472 ont perdu 0gr,058; puis le résidu a laissé à l'incinération 0gr,123 d'oxyde de zinc.

0gr,550 du sel sec ont fourni 0,704 d'acide carbonique et 0,261 d'eau.

	Calculé.	Trouvé.
C^8	35.42	34.91
H^{14}	5.17	5.25
Zn	23.99	23.87
O^6	35.42	»
	100.00	
$2.H^2O$	11.73	12.29

III. — Le produit d'où l'acide oxy-isobutyrique a été extrait par l'éther fut ensuite traité par l'oxyde d'argent, puis par l'hydrogène sulfuré pour enlever un peu d'argent dissous, évaporé, repris par l'alcool et additionné d'éther. L'acide amidoïsobutyrique, rendu insoluble dans ces conditions, se précipite.

Soumis à l'analyse, cet acide a fourni les résultats suivants, qui concordent avec ceux de l'acide amidoïsobutyrique.

0gr,817 ont fourni 95cc,5 d'azote mesurés sur l'eau à la température de 20°,3 et à la pression corrigée de 758mm,7.

	Calculé.	Trouvé.
Az	13.59	13.06

En résumé, dans l'action de l'ammoniaque sur l'acide bromoïsobutyrique, il se forme, outre l'acide amido-isobutyrique, une grande quantité d'acide oxy-isobutyrique; ces deux acides se produisent à peu près en parties égales, cependant l'acide oxy-isobutyrique paraît dominer légèrement. Cette réaction donne en outre naissance à une petite quantité d'un acide non saturé, vraisemblablement l'acide méthylacrylique.

N° 19. — Préparation des sels de strontium purs; par MM. BARTHE et FALIÈRES.

La préparation des sels de strontium purs préoccupant actuellement le monde scientifique et industriel, nous avons étudié les divers procédés de séparation de la chaux, de la baryte et de la strontiane, en vue de la préparation des sels de strontium purs. Les produits obtenus ont été examinés à l'aide des réactifs chimiques et du spectroscope. Tous les procédés indiqués jusqu'ici se sont montrés infidèles à des degrés divers : aucun ne permet de préparer directement et du premier jet un sel, chlorure ou azotate de strontium, absolument privé de baryte ou de chaux.

Comme on l'a déjà observé (1) et comme nous l'avons bien constaté nous-mêmes, la présence de la chaux diminue notablement la sensibilité des réactifs qui accusent le baryum : elle rend quelquefois confuse et sujette à erreur l'observation au spectroscope. La chaux, indifférente sans doute au point de vue thérapeutique, l'est moins au point de vue de l'essai chimique et de l'analyse spectrale.

La barystrontianite qui a servi pour nos expériences contenait deux centièmes environ de baryte, et près de quatre centièmes de chaux immédiatement solubles dans les acides chlorhydrique ou azotique étendus. Des traces de fer, d'alumine et de magnésie entraient également en dissolution.

1° *Acide hydrofluosilicique.* — Nous n'avons essayé que pour mémoire le procédé par l'acide hydrofluosilicique ; il était condamné d'avance ; il est inutile de donner les raisons qui s'opposent à son emploi régulier en grand, et même dans une opération de laboratoire. Pour la baryte, comme pour la potasse, l'acide hydrofluosilicique peut être un réactif d'essai; mais il ne peut pas servir à des dosages ou à une séparation définitive dans le but de préparer des sels purs de strontium. L'observation fort judicieuse de

(1) BARTHE, *Soc. de pharm. de Bordeaux*, séance du 14 janvier 1892.

M. Trillat (1) obligera désormais, quand on recherchera des traces de baryum au moyen de l'acide hydrofluosilicique, à s'assurer d'avance que la solution ne contient pas de potasse.

2° *Chromate de potasse.* — Dans une solution chlorhydrique de barystrontianite rendue neutre, puis acétique, nous avons versé du chromate de potasse jusqu'à coloration fortement jaune, et cessation de précipité ; après ébullition et long repos la liqueur, débarrassée par filtration du chromate de baryte, a été traitée par un excès de carbonate de soude. Le précipité de carbonate de strontium, lavé avec soin jusqu'à disparition du chrome et de la soude, a été dissous dans de l'acide chlorhydrique. En liqueur concentrée, il accusait le baryum par l'acéto-chromate, de même que les cristaux de chlorure au spectroscope. Le chromate de baryte est donc assez soluble pour qu'on puisse le retrouver dans la liqueur filtrée et concentrée.

3° *Carbonate d'ammonium.* — Il n'attaque que peu ou pas le sulfate de strontium calciné ou naturel. Il faut opérer avec un sulfate précipité, n'ayant pas subi l'action d'une température élevée. Par un contact suffisamment prolongé avec une solution au 1/10 de carbonate d'ammoniaque, la transformation du sulfate de strontium est complète ; mais elle s'accompagne toujours de la formation d'une petite quantité de carbonate de baryum, avec un sulfate provenant d'un sel impur. Malgré tout, c'est ce procédé qui respecte mieux la baryte, tout en en introduisant des traces sensibles.

4° *Carbonate alcalin et sulfate de potasse.* — Nous avons fait bouillir pendant six heures du sulfate de strontium et de baryum provenant de la barystrontianite avec du carbonate et du sulfate de potasse, en remplaçant régulièrement les pertes de l'évaporation. Après lavage à l'eau pour enlever les sels solubles, le mélange de carbonate et de sulfate a abandonné à l'acide chlorhydrique du baryum, qui s'est nettement retrouvé à l'essai chimique et à l'analyse spectrale.

Ce procédé nous paraît inférieur au précédent.

5° *Sulfates alcalins.* — Les sulfates alcalins et spécialement le sulfate d'ammoniaque, ajoutés en petite quantité, soit à froid, soit à chaud, à une solution de sel de strontium souillé de baryum, ne donnent que des résultats fort médiocres. Ils n'agissent pas d'emblée, comme on a semblé le croire, sur la totalité du baryum. En réalité la strontiane dont la masse est prépondérante con-

(1) *Société chimique de Paris*, séance du 2 décembre 1891.

somme le sulfate alcalin bien avant la précipitation complète de la baryte. C'est le plus défectueux de tous les procédés.

6° *Acide sulfurique.* — Le sel de strontium impur est mieux débarrassé du baryum par l'acide sulfurique que par les sulfates alcalins, à la condition que cet acide soit bien étendu. M. Patein a conseillé de l'acide au 1/10 ; nous nous sommes mieux trouvés d'une solution à 1/500.

Quand l'acide sulfurique est à ce grand état de dilution, son affusion ne détermine pas au point de contact des deux liquides cette précipitation brusque dont le résultat est de faire consommer entièrement l'acide sulfurique par les parties de sel de strontium qu'il touche les premières.

7° *Sulfate de strontium.* — Nous avons maintenu à froid et à chaud un excès de sulfate de strontium dans une solution neutre de sel de strontium impur; le résultat n'a pas été sensiblement meilleur qu'avec les sulfates alcalins.

Cette revue expérimentale nous a permis de conclure d'une manière générale que, dans des solutions neutres ou alcalines, et tel est le cas de tous les procédés (1), le baryum accompagnant une grande masse de strontium ne peut pas être éliminé complètement.

Quant à la chaux, le souci de l'éloigner ne se montre nulle part : elle se trouve à la fin comme à l'origine de tous les produits.

Voici comment nous opérons pour préparer un sel de strontium ne contenant que du strontium :

On dissout du carbonate de strontiane naturel, ou du sulfure provenant de la réduction du sulfate, dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique au cinquième. Nous laissons même un peu de carbonate ou de sulfure indissous. Après repos, on décante la liqueur claire, qui, dans notre cas, contenait un peu de fer, d'alumine et de magnésie, en même temps que de la chaux, de la baryte et de la strontiane.

On ajoute un léger excès d'ammoniaque pour précipiter l'alumine et le fer.

La liqueur filtrée reçoit un excès d'acide sulfurique.

Le précipité mixte de sulfate de calcium, de baryum et de strontium est lavé un grand nombre de fois et par décantation simple avec de l'eau ordinaire contenant 1 à 2 0/0 d'acide sulfurique. On opère un dernier lavage avec de l'eau distillée. Les traces de

(1) Sauf celui de M. Patein, dont la simplicité séduisante ne va pas jusqu'à la purification complète, et celui au chromate de potasse.

magnésie et tout le sulfate de calcium partent avec les eaux de lavage.

Le précipité est uniquement composé de sulfate de baryum et de sulfate de strontium. Il est mis en digestion à froid avec un excès de carbonate d'ammoniaque ou de potasse en solution au dixième. On agite fréquemment le mélange pendant deux jours. On lave le précipité à plusieurs reprises et par décantation avec de l'eau distillée, ou avec de l'eau ordinaire débarrassée de chaux par un peu de carbonate de soude : on fait un dernier lavage avec de l'eau distillée.

Ce mélange de sulfate et de carbonate est traité par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout le carbonate de strontium avec des traces de baryum. On décante la liqueur claire, et on l'abandonne au repos pendant au moins 24 heures. On filtre à travers du papier lavé à l'acide chlorhydrique. La solution bien limpide est additionnée de 200 grammes par litre d'acide chlorhydrique (D = 1,17). On ajoute 2 à 3 grammes de sulfate de strontium précipité, qui peut même sans inconvénient contenir du sulfate de baryum. On agite à plusieurs reprises pendant quelques heures. Cette liqueur fortement chlorhydrique dissout des quantités importantes de sulfate de strontium (2,5 pour 1000 environ). Mais, au fur et à mesure que le sulfate de strontium entre en dissolution, la baryte s'empare de son acide sulfurique, et il se fait une quantité équivalente de chlorure de strontium. Le sulfate de strontium dissous est toujours en excès par rapport à la quantité de baryte à précipiter, ce qui amène la complète disparition de celle-ci de la solution.

On filtre, on évapore jusqu'à siccité. On reprend le résidu salin par trois fois son poids d'eau distillée, et on abandonne la solution au repos pendant vingt-quatre heures. On filtre alors pour séparer le sulfate de strontium indissous, et on fait cristalliser par évaporation et refroidissement de la liqueur.

Les cristaux obtenus ne donnent au spectroscope que les raies caractéristiques du strontium.

Nota. — Nous avons pu obtenir un sel tout aussi pur en portant la dose de baryum à 5 0/0 du poids de la barystrontianite par addition directe de chlorure de baryum.

On remarquera que l'opération de purification se fait tout entière à froid, avantage fort appréciable dans l'industrie. Les produits employés n'ont pas besoin d'être purs par eux-mêmes : l'acide chlorhydrique de la première dissolution, l'ammoniaque, l'acide

sulfurique, les carbonates alcalins peuvent sans inconvénient contenir les impuretés ordinaires des produits du commerce. Le sulfate de strontium lui-même destiné à enlever les dernières traces de baryum peut contenir du sulfate de baryum. Enfin la consommation d'eau distillée est fort restreinte par rapport aux eaux de lavage.

Tout se passe donc par des moyens et avec des matériaux qui se rencontrent partout. La seule objection qui puisse être faite est celle de la durée du temps nécessaire à la suite des opérations : mais elles n'exigent aucune surveillance, ni, à aucun moment, l'intervention d'une capacité spéciale. D'ailleurs nous ne saurions trop insister, après tant d'autres, sur la nécessité qu'il y a à ne pas aller trop vite. Les précipités barytiques passent à travers les filtres avec une grande facilité : il importe d'attendre qu'ils soient devenus denses par un long repos, avant de procéder à la filtration des liqueurs.

Les laboratoires d'analyses et les laboratoires industriels pourront préparer toute la série des sels purs de strontium, à l'aide du chlorure obtenu, comme nous venons de le dire.

N° 20. — Préparation du sulfate de quinine léger; par **M. P. CARLES,** agrégé de la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux.

Depuis que le dernier Codex s'est montré plus sévère à l'égard de l'essai du sulfate de quinine officinal, les fabricants ont dû s'efforcer de le livrer plus pur qu'autrefois ; et il s'en est suivi, dans la forme cristalline et dans l'aspect général de ce médicament, des modifications si sensibles que, dans divers pays, il est devenu suspect de fraude.

Tandis qu'en effet l'ancien sulfate de quinine, toujours souillé de cinchonidine, était en cristaux cotonneux, opaques, minuscules et légers, le nouveau, plus pur, est naturellement translucide, et en cristaux gros, peu volumineux et lourds.

Cette modification apportée à un agent thérapeutique d'aussi grande valeur et si universellement apprécié ne semble pas avoir troublé outre mesure les habitudes européennes, ni celles des grands centres étrangers, où le pharmacien débite directement le sel de quinine et peut le pulvériser et le doser avant de le livrer en nature aux malades ; mais il n'en est pas, dit-on, de même dans une multitude de localités africaines, sud-américaines et autres, où on a coutume d'avoir sur la table la quinine, à côté du sel et des épices, et où l'on évalue les doses, non à la balance,

mais au volume. Enfin, il ne faut pas oublier que l'on accuse le sulfate lourd, ainsi pris en nature, d'agacer plus facilement la muqueuse gastrique que ne le fait le sulfate léger. Ce soupçon prend assurément de la consistance, lorsque l'on songe à la facilité relative avec laquelle ce dernier doit se dissoudre dans le suc stomacal et à la flexibilité de ses cristaux; en opposition avec l'insolubilité relative aussi du premier et la ténacité des cristaux, qui, pendant la digestion, piquent plus profondément et plus douloureusement la muqueuse gastrique.

En présence de tous ces faits, on comprend pourquoi cette classe de consommateurs défend ce que l'on a appelé sa routine et ses préjugés, et pourquoi, en conséquence, les fabricants recherchent une méthode qui leur donne des cristaux plus fins et plus souples que ceux qui se forment sous l'influence d'un refroidissement brusque, combiné avec un brassage continu. Ce procédé conseillé par M. Yvon est employé depuis de longues années dans les raffineries de salpêtre et ailleurs pour avoir des sels en cristaux menus et purs.

Dans une des dernières séances de la Société de pharmacie de Paris, M. de Vrij, savant hollandais bien connu dans le monde quinologiste, a annoncé qu'il possédait un tour de main capable de produire du sulfate de quinine léger. Mais comme il a réservé le bénéfice de son secret à ses seuls compatriotes, nous avons cru rendre service aux fabricants de France, patrie d'origine de la quinine, en publiant une façon d'arriver à un résultat pareil.

Le principe de cette méthode est fort ancien, puisqu'il date de plus de vingt ans, que l'expérience première a eu pour témoins MM. Bussy, Buignet, Personne, Jungfleisch, Prunier, Champigny, etc., et qu'elle est consignée dans les ouvrages classiques(1). Chacun, du reste, pourra la répéter comme suit :

Dans un tube à essai aux trois quarts plein d'eau, introduisez 1 ou 2 décigrammes de sulfate de quinine médicinal, agitez très vivement pendant deux minutes, filtrez et vous obtiendrez une solution de sel de quinine qui, malgré sa saturation, ne renfermera guère plus de 0,05 de sel. Eh bien! dans cette liqueur limpide, ajoutez quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque, retournez doucement le tube jusqu'à dissolution du sel et le liquide se remplira aussitôt de cristaux si déliés et si volumineux qu'ils occuperont tout le tube. Bien mieux, si la température ambiante est de 25° environ, comme en été, et si le récipient est de calibre étroit,

(1) V. Soubeiran et Regnauld, 8e édit., p. 28.

la matière se prendra si bien que vous pourrez retourner le tube avec précaution, sans que l'eau s'en échappe.

Comme nous avons primitivement appliqué cette réaction au dosage de la quinine des quinquinas, certaines personnes ont objecté qu'elle constituait une cause d'erreur majorative, vu qu'il se formait ainsi un sulfate double d'ammoniaque et de quinine. Hâtons-nous de répliquer que c'est là une assertion erronée. L'expérience démontre, en effet, que le sulfate d'ammoniaque n'a ici qu'une action physique; qu'il diminue simplement et *brusquement* le coefficient de solubilité du sulfate de quinine sur place et qu'il amorce aussitôt la cristallisation sans entrer en combinaison. Ce sel ammoniacal, on le retrouve en entier dans les eaux-mères, de telle sorte que le sulfate de quinine ainsi formé, claircé et desséché, n'influence pas le réactif de Nessler, si sensible cependant à l'endroit des sels ammoniacaux.

Pour faire l'application de ce qui précède à la cristallation du sulfate de quinine industriel, on peut procéder de deux façons :

1° Lorsque le sulfate de quinine comprimé a été redissous dans les trente parties d'eau bouillante réglementaires, on arrête la chaleur, on projette dans la bassine le sulfate ammoniacal en cristaux, on agite une ou deux minutes, c'est-à-dire juste le temps nécessaire pour le faire dissoudre et disséminer le duvet quinique formé dans toute la masse, puis on laisse en repos et on termine les opérations subséquentes comme d'habitude.

2° Ou bien (et cette variante paraît préférable) on sature à part, à 50 ou 60 degrés, un volume d'eau, représentant le dixième au plus de celui du grand cristallisoir, avec du sulfate de quinine pur; et quand on est prêt à arrêter la vapeur ou le feu, on ajoute au liquide à 60° la quantité voulue de cristaux de sulfate d'ammoniaque; on brasse vivement; il se prend en bouillie épaisse, et aussitôt on le répand dans le grand bain, qui, en quelques minutes, est aussi près de se solidifier. Dès ce moment, on n'a plus encore qu'à laisser refroidir et à suivre les traitements d'usage.

Toutefois il est utile de ne pas oublier que, pour obtenir le maximum d'effet, le sulfate d'ammoniaque doit être projeté dans les liqueurs saturées de sulfate de quinine, non à l'état de solution aqueuse, même très concentrée, mais *en cristaux seulement;* et que ces cristaux doivent être assez gros et sans débris, car il est essentiel que leur solution, au contact de la quinine, soit relativement lente.

Comme proportion, il nous a paru que 4 grammes de sel par litre de liquide était celle qui fournissait les meilleurs résultats,

quoique à deux millièmes et même au-dessous les modifications portées à la forme cristalline soient déjà bien sensibles.

Pour se faire une idée des différences réelles qui existent entre la majeure partie des cristaux duveteux ainsi obtenus et le même sulfate pur commercial, il suffit de porter un mélange des deux sous le microscope, et l'on aura aussitôt le tableau d'une brassée de bouts de ficelles jetée sur un tas de pilotis. Si, à ce moment, on réfléchit aux préjugés des colons qui ne veulent prendre en nature que du sulfate léger, on ne les trouvera peut-être pas aussi mal fondés!

Mais le sulfate d'ammoniaque, ainsi employé, possède encore un autre avantage : il diminue de moitié environ la proportion de sulfate de quinine conservé par les eaux-mères ordinaires, ce qui augmente le rendement de 65 grammes environ de sel pur par hectolitre de liqueur.

Pour le déterminer dans ces eaux de cristallisation, il faut avoir recours à une solution titrée (1) de tannin (ou autre réactif spécial des alcaloïdes); car les alcalis, comme le sulfate d'ammoniaque même en excès, sont désormais impuissants à en rien précipiter.

Disons, en terminant, que nos expériences n'ont été faites qu'en petit et avec le matériel des laboratoires d'essais; mais elles se sont produites avec une telle facilité que nous ne pouvons concevoir leur non-réussite sur de grandes quantités. Aux fabricants de sels de quinine de le décider.

N° 21. — Sur l'acide cérotique monobromé; par M. Th. MARIE.

En me basant sur l'équation donnée par Hell et appliquée à l'acide cérotique

$$3(C^{25}H^{51}.CH^2.COOH)+P+11Br=3(C^{25}H^{51}.CHBr.COBr)+PO^3H+5HBr$$

1230 31 880

j'ai fait agir :

Acide crotonique	10gr
Phosphore rouge lavé	0gr,30
Brome sec	2cc,5

L'acide cérotique était entièrement exempt d'acide mélissique et fondait à 77°,75-78°. Il a été maintenu pendant deux heures au bain-marie pour le débarrasser de toute trace d'alcool, puis pulvérisé finement.

(1) A l'aide d'une solution de sulfate de quinine pur et en liqueur additionnée d'acétate d'ammoniaque neutre.

Du phosphore rouge a été lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus acides, puis desséché à l'étuve : on en a pesé $0^{gr},30$ qu'on a mélangé intimement avec l'acide gras.

J'avais desséché le brome en l'agitant pendant plusieurs jours avec de l'acide sulfurique bouilli.

Le mélange d'acide gras et de phosphore, mis dans un ballon, a été chauffé très doucement au bain-marie, puis on a fait couler sur lui, goutte à goutte, le brome contenu dans un entonnoir à robinet. La réaction est d'abord très rapide, elle devient ensuite de plus en plus lente. A mesure qu'elle se ralentit, on élève la température du ballon de façon à le maintenir deux heures à la température de 95 à 100°. Après six heures de chauffe la réaction est complète et le mélange a pris une couleur brun foncé. On a versé le liquide dans de l'eau froide. Il s'est pris immédiatement en une masse molle de couleur jaune orangé peu foncé. L'eau s'est colorée en jaune par suite de la dissolution d'une petite quantité de brome non fixée. Les lavages ont été continués avec de l'eau tiède jusqu'à ce que les liqueurs ne fussent plus acides. Pendant ces lavages la masse absorbe beaucoup d'eau et prend finalement la consistance et l'aspect du beurre. Pour séparer cette eau ainsi absorbée, on a chauffé avec 200 centimètres cubes d'éther de pétrole (bouillant de 70-80°) au bain-marie. Le produit bromé s'est dissous facilement et l'eau s'est séparée. On a décanté et on a laissé l'éther de pétrole s'évaporer à la température ordinaire. Il s'est formé bientôt des lamelles floconneuses assez denses que le microscope a montré formées par des aiguilles rayonnantes très serrées. La cristallisation est très nette et le point de fusion est 62-63°. On a continué la cristallisation jusqu'à ce que le point de fusion ne s'élève plus. Six cristallisations ont été nécessaires et le point de fusion s'est alors fixé à 65-66°. La masse fondue commence à se solidifier en différents points, en petits grains arrondis. L'acide solidifié est blanc, presque translucide et a un aspect et un toucher beaucoup plus gras que l'acide non transformé. L'acide cérotique et son dérivé bromé ont des propriétés physiques absolument différentes.

J'ai dosé le brome par la chaux vive ; j'ai obtenu les résultats suivants :

Matière..			$0,^{gr}708$	$0,^{gr}773$
AgBr			0,263	0,290
				Théorie.
Br 0/0	15.8	15.96		16 3

Le premier dosage est un peu faible, mais l'écart ne m'a pas paru assez grand pour nécessiter un nouveau dosage.

Je recommence cette opération sur 20 grammes d'acide cérotique de façon à obtenir l'acide-alcool correspondant.

N° 22. — Sur le dosage colorimétrique du fer; par M. L. LAPICQUE.

J'ai communiqué brièvement à la Société, dans sa séance du 12 juillet 1889, un procédé colorimétrique de dosage du fer, spécialement destiné à des recherches biologiques dans lesquelles on n'a affaire qu'à des quantités extrêmement petites de ce métal. Je rappelle ce procédé en deux mots. Après que les matières organiques ont été détruites par l'acide sulfurique et l'acide azotique à chaud, on étend la liqueur à un volume donné, on ajoute une quantité donnée de sulfocyanate d'ammonium et l'on compare, suivant les règles ordinaires de la colorimétrie, l'intensité de la coloration rouge qui prend naissance dans la liqueur à l'intensité de la coloration produite par l'adjonction d'une quantité égale de sulfocyanate d'ammonium dans le même volume d'une solution de sulfate ferrique titrée.

Au lieu de comparer directement les deux liqueurs entre elles, je les rapporte toutes deux à un étalon colorimétrique en verre, de façon à opérer toujours la comparaison dans la même nuance. Dans ces conditions, disais-je dans ma note, les épaisseurs sous lesquelles on obtient des teintes égales sont inversement proportionnelles aux quantités de fer contenues dans les solutions.

A la même époque à peu près, sans qu'il y eût aucune relation entre leurs recherches et les miennes, MM. Krüss et Moraht (1) publiaient à la Société chimique de Berlin un travail sur le dosage spectrophotométrique du sulfocyanate de fer. Ces auteurs avaient observé que, par l'adjonction d'eau à une solution de sulfocyanate ferrique, malgré la présence d'un grand excès de sulfocyanate alcalin, le *coefficient d'extinction* diminuait, c'est-à-dire que le sel ferrique colorant était dissocié; ils avaient remarqué également qu'en ajoutant des acides ou divers sels neutres à la solution, on abaissait son coefficient d'extinction. Leur conclusion était que cette réaction ne pourrait être utilisée pour l'analyse quantitative du fer.

Dans une communication faite le 29 novembre 1890 à la Société de Biologie, j'ai fait remarquer que les recherches fort soigneuses

(1) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. **22**, p. 2054 et 2061.

de MM. Krüss et Moraht ne comportaient pas cette conclusion absolument négative, que c'était faute de s'être placés dans les conditions nécessaires que ces chimistes n'avaient pas trouvé de relation fixe entre l'intensité de la coloration et la quantité de fer. Dans cette note, je précisais les conditions du dosage colorimétrique du fer, que j'avais indiquées sommairement dans ma note à la Société chimique. Je dois croire que je m'étais mal expliqué dans cette note ; en effet, M. Riban, qui a eu connaissance tout récemment du travail de MM. Krüss et Moraht, publié en 1889, et qui a refait une partie de ce travail, conclut, comme ces auteurs, que la dissociation du composé colorant par l'eau rend inapplicable à l'analyse quantitative du fer la réaction des sulfocyanates alcalins.

Je voudrais montrer ici, à propos des objections de M. Riban, que la méthode colorimétrique se prête à un dosage exact des petites quantités de fer, et prouver par des chiffres que M. Riban n'aurait pas rencontré les causes d'erreur dont il se plaint, s'il avait suivi la méthode qu'il prétendait critiquer.

Je ne m'arrêterai pas à l'objection tirée de la variation du rapport entre les épaisseurs observées, suivant que ces épaisseurs augmentent ou diminuent. je n'ai pas vérifié cette observation, mais en tout cas : 1° j'opère par comparaison avec un étalon de verre, c'est-à-dire avec une intensité colorante constante ; 2° si l'on peut empêcher la dissociation par l'eau, il sera toujours facile de ramener la liqueur à une coloration voisine de la coloration type. Le seul obstacle réside donc dans cette dissociation.

Le fait de la dissociation par l'eau est exact. Il est d'observation élémentaire, et j'en ai été frappé dès les premiers essais que j'ai faits ; la dilution par l'*eau* atténue toujours la coloration d'un mélange de sel ferrique et de sulfocyanate alcalin, quel que soit l'excès de ce dernier ; inversement, l'adjonction du sulfocyanate rend toujours la coloration plus intense. Exemple :

A 50 centimètres cubes d'eau contenant un milligramme de fer à l'état de sulfate ferrique, j'ajoute successivement d'une solution très concentrée de sulfocyanate d'ammoniaque (200 gr. pour 120^{cc} d'eau) dans les proportions suivantes : 5, puis 10, puis 15, puis 20 centimètres cubes. Les épaisseurs observées en ramenant la coloration à l'étalon sont respectivement 65, 55, 50, 45. Les intensités colorantes vont donc en augmentant toujours avec l'excès de sulfocyanate.

Mais si on s'arrange de façon à avoir dans un volume donné de liqueur toujours la même proportion de sulfocyanate, alors les

intensités colorantes seront proportionnelles aux quantités de fer. Exemple :

On fait les mélanges suivants d'une solution de sulfate ferrique contenant 1 milligramme Fe pour 20 centimètres cubes d'eau et d'une solution de sulfocyanate à 20 0/0. Je mets en regard les quantités de fer réelles et celles calculées colorimétriquement.

SOLUTION ferrique.	EAU.	SOLUTION sulfo-cyanique.	ÉPAISSEUR en 1/10 de millimètres observée.	Fe en milligrammes	
				introduit.	calculé.
20cc	0cc	5cc	33	1,00	»
10	10	5	66	0,50	0,50
10	10	5	68	0,50	0,485
5	15	5	140	0,25	0,236
5	15	5	137	0,25	0,24

Les écarts observés sont de l'ordre des erreurs de lecture, augmentées des erreurs que l'on peut commettre en mesurant les liquides.

Ces chiffres ayant été obtenus avec le sulfate ferrique, j'ai refait les mêmes vérifications avec le chlorure, pour me placer dans le cas choisi par M. Riban. J'ai pris une solution étendue, obtenue en ajoutant à un grand verre d'eau distillée quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure ferrique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Je fais égal à 1 le fer de la première liqueur colorée.

SOLUTION ferrique.	EAU.	SOLUTION sulfo-cyanique.	ÉPAISSEUR observée.	FER	
				introduit.	calculé.
10cc	10cc	5cc	31	»	»
10	10	5	33 (moyenne 32)	1,0	»
10	10	5	32	»	»
5	15	5	66	0,5	0,485
5	15	5	65	0,5	0,492
15	5	5	21	1,5	1,521
20	0	5	16	2,0	2,0
2	18	5	160	0,2	0,2

Le dernier chiffre observé est la moyenne de plusieurs lectures dont les extrêmes sont 155 et 168. Lorsqu'on arrive à des dilutions aussi grandes, les variations de teinte ne se faisant plus que

très lentement avec l'élévation ou l'abaissement du cylindre plongeur, il y a beaucoup d'hésitation dans la lecture, et par suite des écarts considérables dans les valeurs successivement observées par des lectures répétées. Ces écarts ne se retrouvent pas lorsqu'on opère sur des liqueurs plus concentrées.

J'ai ajouté un peu d'acide chlorhydrique à la solution ferrique. Il est nécessaire, en effet, que les liqueurs soient franchement acides. La solution primitive, qui rougissait à peine un papier de tournesol sensible, donnait les valeurs suivantes :

10cc de solution ferrique, épaisseur..... 36
5cc de solution ferrique, épaisseur..... 90

Mais à partir d'un excès assez petit d'acide, des excès croissants n'ont plus aucune influence. Exemple :

Mélanges de la solution de sulfate ferrique titrée (contenant déjà un excès d'acide) avec de l'eau ou de l'acide sulfurique (acide concentré 1 p., eau 4 p.).

SOLUTION ferrique.	EAU.	ACIDE sulfurique.	SULFOCYANATE.	ÉPAISSEUR.
10cc	10cc	0cc	5cc	61
10	5	5	5	60
10	0	10	5	62

L'addition de sulfate de soude ou de sulfate de chaux ne fait pas varier la coloration.

Parmi les corps qui subsistent dans la liqueur provenant de la destruction de matières organiques, il en est un dont il fallait se méfier particulièrement, c'est l'acide phosphorique. Frésénius dit même que la présence de cet acide empêche la réaction colorée du sulfocyanate ferrique. En effet, de petites quantités de phosphate de soude ajoutées à une liqueur peu acide font baisser sa coloration. Il n'en est plus de même si on a un grand excès d'acide sulfurique (ce qui est toujours le cas après le procédé dont je me sers pour détruire les matières organiques). Exemple.

SOLUTION ferrique.	ACIDE sulfurique.	EAU.	SOLUTION de phosphate de soude.	ÉPAISSEUR observée.
10cc	2cc	8cc	0cc	80
10	2	4	4	80
10	2	0	8	80

La solution de phosphate de soude, titrée par l'acétate d'urane, contenait $1^{mg},5$ par centimètre cube. De sorte que 6 milligrammes et 12 milligrammes d'acide phosphorique n'ont eu dans ces conditions aucune action. Les 2 grammes de sang que j'emploie en moyenne à un dosage en peuvent contenir au maximum 2 milligrammes.

J'ajouterai quelques remarques relatives à l'étalon de verre. Il est impossible de fixer une fois pour toutes sa valeur en fer. Bien des influences en effet peuvent s'exercer un jour donné sur la coloration des solutions.

La chaleur, par exemple, fait baisser la coloration. Des conditions tenant à l'emploi même du colorimètre, telles que des variations dans l'intensité de l'éclairage, un petit déplacement dans les positions relatives du miroir et de la source lumineuse (bien que j'aie pris toutes les précautions pour l'usage du colorimètre conformément aux indications de M. Lambling), pourraient fausser les résultats. En outre, il est commode de se servir d'une solution de sulfocyanate faite à l'avance ; or, le titre d'une telle solution peut assez facilement s'altérer. Le plus simple est donc de déterminer, chaque fois que l'on a une série de dosages à faire, l'épaisseur sous laquelle la liqueur ferrique titrée, additionnée de sulfocyanate, dans les conditions actuelles, correspond à la couleur de l'étalon. Cet essai ne prend que quelques minutes.

Depuis deux ans, j'ai étudié avec cette méthode la répartition du fer dans le foie et la rate des animaux nouveau-nés, quand l'occasion s'en est présentée au laboratoire. Le premier de ces organes avait à peine été étudié à ce point de vue, et le second pas du tout, la quantité de fer contenue dans la rate d'un chien nouveau-né, par exemple, étant trop petite pour être évaluée par les méthodes habituelles. J'ai eu le plaisir de voir les quelques résultats que j'avais publiés sur ce sujet, confirmés par M. Krüger (de Dorpat) (1). Celui-ci, opérant sur des veaux, a pu employer le procédé de Margueritte ; les résultats qu'il a obtenus par cette méthode classique concordent parfaitement avec les miens.

(Laboratoire des cliniques à l'Hôtel-Dieu.)

(1) *Zeitschrift für Biologie*, 1890.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Chaleur de formation du bromure platinique et de ses principales combinaisons; Léon PIGEON (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 476). — Le bromure platinique $PtBr^4$ a été obtenu par calcination ménagée de l'acide bromoplatinique $PtBr^6H^2.9H^2O$, en ayant soin de ne pas dépasser 180°. On se servait comme bain d'un mélange en proportions équimoléculaires d'azotates de potassium, de sodium et de calcium, qui est liquide à 150°.

Ce bromure est très peu soluble dans l'eau, 4 grammes par litre environ. La dissolution dégage pour 1 molécule $9^{cal},86$. La réduction de cette dissolution par le cobalt dégage $93^{cal},59$. La chaleur de formation de 2 molécules de bromure de cobalt étant de $145^{cal},88$, on en conclut que la chaleur de formation du bromure de platine dissous est de $52^{cal},29$; la chaleur de formation du bromure anhydre est, par suite, de $42^{cal},43$.

Le bromure solide $PtBr^4$, en se combinant à l'acide bromhydrique dilué, dégage $18^{cal},27$, d'où la chaleur de formation de l'acide bromoplatinique dissous à partir de ses éléments, le brome et l'acide bromhydrique étant dissous, est de $60^{cal},70$.

L'acide bromoplatinique cristallisé $PtBr^6H^2.9H^2O$ absorbant, en se dissolvant, $-2^{cal},86$, on en déduit pour la chaleur de formation de cet acide

$$Pt + Br^4 + 2HBr,9H^2O = PtBr^6H^2,9H^2O \ldots\ldots\ldots\ 63^{cal},56$$

On obtient ainsi, pour les composés bromés du platine, des nombres fort voisins de ceux des composés chlorés :

	cal
$Pt + Cl^4 = PtCl^4$ (sol.)	$+59,8$
$Pt + Br^4$ (liq.) $= PtBr^4$ (sol.)	$+42,4$
$Pt + Br^4$ (gaz.) $= PtBr^4$ (sol.)	$+58,4$
$PtCl^4$ (sol.) $+ Aq = PtCl^4$ (diss.)	$+19,6$
$PtBr^4$ (sol.) $+ Aq = PtBr^4$ (diss.)	$+9,8$
$Pt + Cl^4 + Aq = PtCl^4$ (diss.)	$+79,4$

	cal
$Pt + Br^4$ (liq.) $+ Aq = PtBr^4$ (diss.)	$+52,2$
$Pt + Br^4$ (gaz.) $+ Aq = PtBr^4$ (diss.)	$+68,2$
$PtCl^4 + 2HClAq = PtCl^6H^2$ (diss.)	$+24,8$
$PtBr^4 + 2HBrAq = PtBr^6H^2$ (diss.)	$+18,3$
$Pt + Cl^4 + 2HClAq = PtCl^6H^2$ (diss.)	$+84,6$
$Pt + Br^4$ (liq.) $+ 2HBrAq = PtBr^6H^2$ (diss.)	$+60,7$
$Pt + Br^4$ (gaz.) $+ 2HBrAq = PtBr^6H^2$ (diss.)	$+76,7$
$Pt + Cl^4 + (2HCl, 6H^2O) = PtCl^6H^2, 6H^2O$	$+80,3$
$Pt + Br^4$ (liq.) $+ (2HBr, 9H^2O) = PtBr^6H^2, 9H^2O$	$+63,6$
$Pt + Br^4$ (gaz.) $+ (2HBr, 9H^2O) = PtBr^6H^2, 9H^2O$	$+79,6$
$PtCl^6H^2, 6H^2O + Aq = PtCl^6H^2$ (diss.)	$+4,3$
$PtBr^6H^2, 9H^2O + Aq = PtBr^6H^2$ (diss.)	$+2,9$

P. A.

Sur un chlorosulfure de silicium; A. BESSON (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 1040). — Le chlorure de soufre agissant, à une température inférieure au rouge, sur du silicium cristallisé donne du chlorure de silicium et du soufre. Au rouge vif, on obtient du chlorosulfure $SiSCl^2$. Pour cela, on prend un large tube pour éviter les obstructions; on y fait passer sur du silicium un courant de chlore entraînant des vapeurs de chlorure de soufre. Le tube, malgré son grand diamètre, ne tarde pas à se boucher par suite de la formation de sulfure de silicium. On fait alors passer du chlore pur.

On recueille un liquide tenant du soufre en suspension; on sépare par distillation le chlorure de silicium, puis à 185° le chlorosulfure distille. Il est difficile de l'avoir pur. Pour le purifier, on le dissout dans le chlorure de carbone, on le fait cristalliser à très basse température, et on le sublime à 100° dans un courant d'air sec.

C'est un solide blanc, fondant à 74° et restant très facilement en surfusion. Très altérable à l'air, il est décomposable par l'eau avec violence; il se forme de la silice, de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré.

Ce chlorosulfure s'obtient encore par l'action ménagée du chlore sur le sulfure de silicium au rouge vif. P. A.

Sur les bromostannates; LETEUR (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 540). — On n'a encore décrit qu'un seul bromostannate, celui de potassium.

Les bromostannates des métaux alcalins et du magnésium sont jaunes et bien cristallisés. Leur solution concentrée présente la même couleur, qui s'atténue jusqu'à disparaître complètement par

la dilution. Les bromostannates anhydres, tels que ceux de potassium ou d'ammonium, ne s'altèrent que dans un air très humide ; les autres sont très déliquescents.

Leur solution concentrée peut être chauffée sans décomposition ; mais convenablement étendue, elle se trouble et laisse déposer du bioxyde d'étain hydraté, avec formation d'acide bromhydrique.

L'alcool les décompose lentement à froid, plus rapidement à chaud ; la benzine est sans action sur eux.

On les prépare, en général, en mélangeant des solutions concentrées des deux bromures et en évaporant dans le vide ou dans l'air sec.

Sel d'ammonium $SnBr^2.2AzH^4Br$. — Octaèdre jaune de soufre, appartenant au système cubique. Chauffé, ce sel décrépite, puis se volatilise en se décomposant partiellement.

Sel de sodium $SnBr^4.2NaBr.6H^2O$. — Sel très déliquescent, mais s'effleurissant dans le vide ou sur l'acide sulfurique. Prismes clinorhombiques, agissant énergiquement sur la lumière polarisée. L'extinction a lieu à environ 15° de l'axe d'allongement.

Sel de lithium $SnBr^4.2LiBr.6H^2O$. — Petites aiguilles prismatiques, jaunes, très réfringentes, extrêmement déliquescentes ; aussi la proportion d'eau est-elle douteuse.

Dans le vide et sur l'acide sulfurique, ces cristaux s'effleurissent et donnent une poudre cristalline, jaune citron, se rapprochant de la composition $SnBr^4.2LiBr\ 5H^2O$. Puis il se volatilise du bromure stannique.

Sel de magnésium $SnBr^4.MgBr^2.10H^2O$. — Petits cristaux jaune de soufre, appartenant au système clinorhombique, agissant énergiquement sur la lumière polarisée. L'extinction a lieu à environ 60° de l'axe d'allongement du cristal. La forme ordinaire est le prisme présentant les faces g^1 et h^1 avec des modifications sur l'angle *a*. Les macles sont fréquentes.

Chauffé, ce sel se décompose en eau, bromure d'étain et bromure de magnésium. Très déliquescent, il s'effleurit cependant dans l'air sec. P. A.

Sur un chlorure double de cuivre et de lithium ; A. CHASSEVANT (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 646). — Lorsqu'on verse une solution concentrée de chlorure de lithium dans une solution concentrée et limpide de chlorure de cuivre, cette dernière ne tarde pas à se troubler. Elle laisse déposer des aiguilles vertes qui s'enchevêtrent, et on peut retourner la capsule sans perdre une quantité notable de liquide. Ces aiguilles essorées et

séchées ne sont autre chose que du chlorure de cuivre cristallisé. Si, au lieu de séparer les cristaux, on évapore toute la masse dans le vide sur l'acide phosphorique, ou simplement à 100°, on constate que les aiguilles se dissolvent, et on obtient une liqueur rouge brun qui laisse déposer des cristaux transparents grenat, ayant pour composition $CuCl^2$,LiCl,2,5H^2O. Ces cristaux se conservent dans une atmosphère sèche, mais à l'air libre ils se décomposent, deviennent opaques et verdissent : on constate alors qu'ils sont formés d'un feutrage d'aiguilles de chlorure de cuivre, baigné d'un liquide sirupeux contenant le chlorure de lithium.

Lorsqu'on chauffe rapidement à 130° les cristaux de chlorure double, ils fondent dans leur eau de cristallisation et donnent une solution brun foncé, presque noire. Si l'on élève la température, il se dégage de l'eau d'abord, puis du chlore. Qu'on laisse alors refroidir avant la décomposition complète, on obtient une masse brune, opaque. Si on chauffe le sel double lentement dans un courant d'air sec, ou si on l'expose à l'étuve, l'eau de cristallisation est entraînée vers 100-120°; les cristaux deviennent opaques, brun clair, et sont formés de petites lamelles très friables; ils perdent de l'acide chlorhydrique, et en reprenant par l'eau, on obtient de l'oxychlorure de cuivre. Pour déshydrater le sel sans le décomposer, il faut le chauffer à 120° dans un courant d'air chargé de gaz chlorhydrique sec. Les cristaux deviennent opaques, couleur chamois, et constituent le chlorure double anhydre.

Ce corps ne peut se dissoudre dans l'eau sans se décomposer, mais il se dissout dans une solution de chlorure de lithium sans altération, car on peut le faire recristalliser. P. A.

Sur un cyanure double de cuivre et d'ammoniaque : E. FLEURENT (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 1015). — L'hydrate de cuivre fraîchement préparé se dissout dans une dissolution bouillante de cyanhydrate d'ammoniaque, et la liqueur dépose par le refroidissement des cristaux tantôt verts, tantôt violets.

Les rendements sont faibles, et, pour n'avoir pas à manier du cyanhydrate d'ammoniaque, on opère ainsi. On prépare, dans les proportions voulues, des solutions de chlorure de cuivre, de chlorure d'ammonium et de cyanure de potassium. On précipite la solution de cuivre par un excès d'ammoniaque, puis on ajoute le chlorure d'ammonium et enfin, en refroidissant, le cyanure de potassium. Le mélange est ensuite chauffé en tube scellé.

En chauffant ainsi de 125 à 130° pendant trois heures un mé-

lange provenant de 15 grammes de $CuCl^2$, 3 grammes de AzH^4Cl et 22 grammes de KCAz dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, on obtient une liqueur presque incolore, qui, traitée par l'acide acétique étendu, laisse déposer des lamelles hexagonales incolores du cyanure $Cu^2Cy^2.AzH^4Cy.3AzH^3$. Ce sel est soluble; il est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout dans l'ammoniaque et se colore alors en bleu à l'air. Chauffé au-dessus de 100°, il perd de l'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque et laisse un résidu de cyanure cuivreux. Traité par les acides minéraux étendus, il donne du cyanure cuivreux et dégage de l'acide cyanhydrique.

En faisant varier les proportions des corps réagissants, la température et la durée de l'opération, on obtient des composés diversement colorés dont l'étude se poursuit. P. A.

Action de la chaleur sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. Sels verts de chrome; A. RECOURA (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1439). — Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer la transformation, par ébullition, des sels violets de chrome en sels verts. On a admis, d'une part, que le sel dissous éprouve une modification isomérique qui atteint le sesquioxyde lui-même; d'autre part, que le sel se décomposait en sel basique et en acide libre ou sel acide. Nous laissons de côté les hypothèses qui ont été réfutées.

Ce travail confirme les deux hypothèses mentionnées.

D'abord, il est prouvé qu'il y a formation d'acide libre pendant l'ébullition, par ce fait que les vapeurs de la dissolution sont acides. Le sel solide, chauffé à la même température, ne perd pas d'acide.

La méthode thermochimique a donné une autre confirmation de l'hypothèse.

On verse dans la dissolution verte une certaine quantité de soude, et on mesure le dégagement de chaleur. Si ce dégagement de chaleur est exactement égal à la chaleur de neutralisation de l'acide libre, on doit en conclure que la liqueur verte renfermait cet acide à l'état de liberté et que la soude n'a point déplacé de sesquioxyde de chrome. Comme vérification, on verse ensuite dans la même liqueur une quantité d'acide équivalente à la quantité de soude qui y a été introduite; on constate qu'il ne se produit aucun dégagement de chaleur, mais au contraire une légère absorption de chaleur provenant de l'action de l'acide sur le sulfate de soude formé dans l'expérience précédente.

On trouve ainsi que, pour 1 molécule de sulfate de chrome $(SO^4)^3Cr^2$, la liqueur verte renferme exactement une demi-molécule d'acide sulfurique libre, le sulfate basique formé ayant pour composition $5SO^3.2Cr^2O^3$; il est formé par perte de 1 molécule de SO^4H^2 pour 2 molécules de sulfate. Ce sous-sel renferme un oxyde *modifié*, puisqu'il est impuissant à fixer une nouvelle quantité d'acide.

Ce sesquioxyde modifié ne peut exister à l'état de liberté, car si on veut le précipiter par un alcali, on le dédouble, et le sesquioxyde obtenu ne fixe que 2 molécules d'acide sulfurique ($Cr^2O^3.2SO^3$); un excès d'acide ne provoque aucun dégagement de chaleur.

P. A.

Sur le glycol disodé; DE FORCRAND (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 1048). — On peut obtenir le glycol disodé, en traitant le glycol, soit par une dissolution très concentrée de soude, soit par l'éthylate de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu.

Dans le premier cas, après dessiccation sur l'anhydride phosphorique, on obtient des lamelles brillantes constituées par l'hydrate $C^2H^4O^2Na^2 + 10H^2O$, qui perd lentement son eau de cristallisation à 150° dans un courant d'hydrogène sec, laissant pour résidu le glycol disodé $C^2H^4O^2Na^2$ sous la forme d'une masse blanche, amorphe, poreuse. Par ce procédé, le rendement est très mauvais.

Il vaut mieux employer la seconde méthode. On verse 62 grammes de glycol dans 400 à 500 grammes d'alcool absolu, dans lequel on a dissous préalablement 46 grammes de sodium. On chauffe à l'ébullition pendant deux ou trois heures, puis on distille au bain d'huile à 135° dans un courant d'hydrogène sec jusqu'à poids constant. On a un résidu solide, blanc, poreux, dur, qui est le glycol disodé pur.

Chaleur de dissolution	$+21^{cal},49$
Chaleur de formation	$+66,68$

Le premier équivalent de sodium donnant 39^{cal}, le second $27^{cal},68$.

P. A.

Action de l'acide nitrique dilué sur le mononaphtène; KONOVALOFF (*C. R.*, 1891, t. **113**, p. 1052). — Le *mononaphtène* C^9H^{18} est identique avec l'*hexahydropseudocumène*, obtenu par hydrogénation du pseudocumène.

L'acide azotique, de densité 1,033 à 1,155, agissant à des températures variables suivant la concentration, donne un dérivé *mononitré* $C^9H^{17}AzO^2$ distillant à 131-133° (40^{mm}) et avec décomposition à 224-227° sous la pression ordinaire; $D_0^0 = 1{,}0062$; $D_0^{20} = 0{,}9908$.

Ce produit est un peu soluble sans altération dans la potasse concentrée.

L'acide azoteux donne une coloration vert pâle. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, décomposent ce dérivé nitré avec formation d'une base. On obtient également une base en distillant le produit nitré à la pression atmosphérique. En le réduisant à l'aide de la poudre de zinc et de l'acide acétique en solution alcoolique et à chaud, on obtient une amine et une cétone.

L'*amine* $C^9H^{17}AzH^2$ bout entre 173 et 175°.

Le *chlorhydrate* cristallise en cubes dans l'éther de pétrole; à l'air, ces cristaux cubiques se modifient et agissent sur la lumière polarisée. Ce chlorhydrate est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* a pour formule $(C^9H^{17}AzH^2,HCl)^2PtCl^4$. Cette amine est une base forte, se combinant à l'*acide carbonique*, à l'*acide azoteux*.

L'azotite, en se décomposant, donne un *alcool*.

La *cétone* $C^8H^{16}CO$ bout à 180-182°. $D_0^0 = 0{,}8903$; $D_0^{20} = 0{,}8747$.

Elle est insoluble dans l'eau, possède une odeur de menthe. Réduite, elle donne un alcool.

Son *oxime* $C^9H^{17}AzOH$ est un liquide bouillant à 220-225° en se décomposant partiellement, soluble dans les acides. La solution acide, bouillie, régénère la cétone. Le sodium réduit l'oxime en solution alcoolique et la transforme en amine. Cette cétone ne se combine pas au bisulfite, ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni l'azotate d'argent ammoniacal, ne donne pas de combinaison cristalline avec la phénylhydrazine. Elle absorbe le brome. P. A.

Recherches sur les butylènes monobromés; E. REBOUL (*C. R.*, t. **118**, p. 589). — Des quatre butylènes monobromés connus, un seul a une constitution certaine, c'est le bromure d'isocrotyle de Boutlerow $(CH^3)^2$-C=CHBr, bouillant à 91°. Les bromures obtenus par Jaffé, par Caventou, sont d'une constitution inconnue. En partant du bromure CH^3-CHBr-CHBr-CH^3 bouillant à 158° et préparé par la fixation du brome sur le diméthyléthylène symétrique CH^3-CH=CH-CH^3 qu'on peut se procurer

par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool butylique secondaire, on obtient, au moyen de la potasse alcoolique, un mélange de deux composés isomériques

$$CH^3\text{-}CH{=}CBr\text{-}CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH^2,$$

impossible à séparer convenablement.

Mais on a obtenu un butylène bromé d'une constitution certaine $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2$ en enlevant les éléments de l'acide bromhydrique au bromure d'éthyléthylène.

Pour se procurer ce bromure à l'état de pureté, on introduit dans un flacon du bromure de butyle normal, auquel on ajoute le tiers environ de la quantité de brome qu'exige la théorie, puis de l'eau. On bouche le flacon et on l'expose au soleil jusqu'à décoloration complète, ce qui a lieu au bout de quelques jours; on sépare le liquide inférieur et on le distille. On obtient deux portions, l'une bouillant avant 160°, l'autre plus haut. La première est constituée en majeure partie par du bromure de butyle inaltéré et sera traitée à nouveau de la même manière par une quantité de brome égale à la première, distillée et traitée une troisième fois par le brome. On soustrait ainsi autant que possible à l'action du brome le bromure de butylène formé.

Les portions bouillant au-dessus de 160° et provenant des trois opérations sont réunies, et il suffit de trois ou quatre distillations fractionnées pour obtenir le bromure d'éthyléthylène bouillant à 166°, sans isomères. Il est mélangé d'un dérivé monobromé C^4H^7Br bouillant à 218-224°.

Traité par la potasse alcoolique, ce bromure d'éthyléthylène fournit un butylène bromé en même temps que de l'éthylacétylène, mais point de dérivé bromoxéthylé.

Le butylène monobromé ainsi obtenu est un liquide incolore, d'odeur alliacée, d'une densité 1,282 à 21°. Il bout à 88° (759^{mm}), soit 3° plus bas que l'isobutylène bromé de Boutlerow; il est donc presque certain que c'est le brome du chaînon extrême qui est éliminé à l'état de HBr dans le bromure d'éthyléthylène transformé ainsi en $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2$. Et d'ailleurs, ce dernier corps, chauffé en vase clos à 100°, avec de la potasse alcoolique, donne le carbure $CH^3\text{-}CH^2\text{-}C{\equiv}CH$, l'*éthylacétylène*, d'une odeur fortement alliacée, liquide léger et mobile bouillant à 14°-14°,5, absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal, par le nitrate d'argent ammoniacal. Ces combinaisons cuivreuse ou argentique, traitées par les acides minéraux, régénèrent le carbure primitif.

Bien que le point d'ébullition de ce carbure soit inférieur de 3°,5

à celui (18°) de l'éthylacétylène de Bruylants, obtenu au moyen du chlorure de méthyléthylcétone CH^3-CH^2-CCl^2-CH^3, son mode de production et ses principaux caractères doivent le faire considérer comme étant le même que lui.

Afin de rappeler le dédoublement du butylène bromé

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2,$$

en acide bromhydrique et éthylacétylène, l'auteur le désigne sous le nom *bromhydrate* (α) *d'éthylacétylène* (ou d'éthylbrométhylène); l'isomère β-CH^3-CH^2-CH=CHBr, qui doit bouillir à une dizaine de degrés plus haut, serait celui de Jaffé, bouillant à 97°.

L'α-bromhydrate d'acétylène se combine avec énergie au brome ; il faut opérer peu à peu et dans un mélange réfrigérant. Le bromure formé CH^3-CH^2-CBr^2-CH^2Br est un liquide incolore, d'une densité 2,136 à 17°, bouillant sans décomposition à 112-115° sous une pression de 4 centimètres, et à 214-218° sous la pression ordinaire, mais en se décomposant. Il n'est pas identique avec le produit bouillant à 218-224° signalé plus haut, qui se forme dans l'action du brome au soleil sur le bromure de butyle normal. Ce dernier, en effet, d'une densité 2,171 à 17°, et qui bout à 117-122° sous 4 centimètres, est probablement CH^3-CH^2-CHBr-$CHBr^2$ ou un mélange de celui-ci avec le précédent.

L'acide bromhydrique en solution aqueuse concentrée se fixe lentement à froid, plus rapidement à 100° sur le bromhydrate d'éthylacétylène-α. La combinaison est un mélange du bromure bouillant à 166° et d'un isomère bouillant de 154 à 160°, et qui est probablement CH^3-CH^2-CBr^2-CH^3. Celui-ci se forme en moins grande quantité.

L'isobutylène bromé de Boutlerow, bouillant à 91°, se combine beaucoup plus rapidement avec l'acide bromhydrique. Il ne donne guère que le bromure (CH^3)-CBr-CH^2Br bouillant à 148°. P. A.

Sur l'action de l'acide azotique sur l'orthoanisidine diméthylée ; P. van ROMBURGH (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 505). — MM. Grimaux et Lefèvre ont préparé des dérivés nitrés de l'orthoanisidine diméthylée, dans l'intention de déterminer l'influence des groupes OCH^3 et $Az(CH^3)^2$ sur la position des groupes AzO^2 dans le noyau benzénique [*Bull.* (3), t. **6**, p. 415]. L'auteur confirme les résultats obtenus par ces chimistes pour ce qui est de la position des groupes AzO^2 attachés au noyau aromatique, mais conteste la formule du dérivé fondant à 135°

(p. 417). La formule de ce produit ne serait pas

$$C^6H^2(OCH^3)(AzO^2)^2\text{-}Az\begin{matrix}CH^3\\CH^2AzO^2\end{matrix},$$

mais bien

$$C^6H^2(OCH^3)(AzO^2)^2\text{-}Az\begin{matrix}CH^3\\AzO\end{matrix}.$$

En effet, l'acide azotique ordinaire, agissant à chaud sur les amines aromatiques diméthylées, peut remplacer un groupe méthyle par un groupe AzO, comme le montrent plusieurs exemples.

Le dosage de l'azote concorde avec la formule nouvelle (22.2 0/0 au lieu de 21.88). Les proportions de carbone et d'hydrogène sont à peu près les mêmes dans les deux cas, et la combustion ne prouve rien.

Le phénol remplace par de l'hydrogène le groupe AzO des nitrosamines, ou le groupe AzO^2 des nitramines. Or, que l'on fasse bouillir avec du phénol le corps en question ou le dérivé trinitré de l'orthoanisidine monométhylée $C^6H^2(OCH^3)(AzO^2)^2\text{-}Az\begin{matrix}CH^3\\AzO^2\end{matrix}$ fondant à 118°, décrite par MM. Grimaux et Lefèvre (p. 419), on obtient le même corps

$$C^6H^2\begin{matrix}(AzO^2)^2\\OCH^3\\Az\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\end{matrix}.$$

fondant à 168°, qui a été analysé.

Enfin la nitramine dinitrée fondant à 118° a été transformée en nitrosamine dinitrée fondant à 135°, en remplaçant le groupe AzO^2 par H au moyen du phénol bouillant, puis dissolvant le produit dans l'acide azotique ordinaire et faisant passer un courant d'acide azoteux dans la dissolution pour remplacer H par AzO. Le corps ainsi obtenu a été analysé et présente les mêmes caractères que le produit obtenu par nitration directe. P. A.

Sur le dosage du thallium ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, 1891, t. 113, p. 544). — On sait depuis longtemps que l'iodure est le moins soluble des sels de thallium ; mais son insolubilité est insuffisante pour satisfaire au degré d'exactitude exigé en analyse. Ce n'est que si la liqueur renferme certains sels, et surtout de l'iodure de potassium, que la solubilité de l'iodure de thallium est considérablement moindre ou nulle. Mais alors on ne peut laver le précipité sans que les dernières eaux de lavage n'entraînent du thallium (Willm).

Or, l'iodure de thallium étant insoluble dans un aloool assez faible pour dissoudre encore facilement l'iodure de potassium (82° par exemple), et une solution de ce sel à 1 0/0 ne dissolvant pas du tout l'iodure de thallium, il en résulte un procédé de dosage du thallium parfaitement exact.

On précipite à chaud (80-90°) le thallium par un excès d'iodure de potassium, en liqueur neutre, et de façon que le liquide renferme encore au moins 1 0/0 d'iodure alcalin après la précipitation. On laisse refroidir ; le précipité orangé, très fin tout d'abord, se transforme en une poudre jaune, cristalline et dense. On filtre par décantation ; on lave le précipité à diverses reprises avec une solution à 1 0/0 d'iodure de potassium, et l'on achève le lavage avec de l'alcool marquant 80 ou 82°. On décante le précipité sur le filtre et on sèche. Naturellement, s'il y a lieu, on ramène préalablement le sel au minimum par l'acide sulfureux.

La volatilité des composés du thallium ou du métal lui-même, si on les chauffe en présence de matières réductrices, avait fait renoncer à l'incinération du filtre ; on se bornait à faire usage d'un filtre taré. On peut s'affranchir de cette méthode défectueuse par un procédé très simple. Après avoir séparé du filtre la majeure partie du précipité, on verse sur le filtre quelques gouttes d'acide nitrique étendu (2 vol. d'eau pour 1 vol. d'acide à 36°) et chaud. L'iodure est dissous, on lave avec un peu d'eau chaude. Le liquide, recueilli dans un petit creuset taré, est évaporé à sec avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le chlorure formé est décomposé par l'acide iodhydrique, qui transforme le thallium en iodure mêlé d'un peu d'iode, dû à la réduction de composés thalliques formés par l'acide azotique. L'iodure thalleux résistant parfaitement à une température de 170°, on chasse facilement l'excès d'iode en chauffant quelques heures à 170°. On verse ensuite dans le creuset l'iodure recueilli préalablement et on pèse. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 8 FÉVRIER 1892.

Présidence de M. A. ADRIAN.

Sont nommés membres de la Société :

MM. ZLOSTESCO et WERNER.

Sont proposés pour devenir membres :

M. le Dr ALI RIZA, de Constantinople, présenté par MM. AUGER et BÉHAL.

M. PETITEAU, professeur au lycée d'Alais, présenté par MM. JOLY et HANRIOT.

M. PAUL, professeur au lycée d'Alais, présenté par MM. BEAULARD et HANRIOT.

M. AUBIN rend compte d'analyses de galènes argentifères riches en zinc. Il a réalisé la séparation des métaux qui y étaient contenus en précipitant le plomb à l'état de sulfate, l'argent à l'état de chlorure, puis le zinc à l'état de sulfure. Pour séparer le sulfate de plomb formé de la gangue, il l'a redissous dans le tartrate de soude alcalin, et l'a de nouveau précipité par l'acide sulfurique.

M. TRILLAT a préparé les dérivés méthylés, éthylés, phénylés et benzylés de la diamidophénylacridine. On obtient ces dérivés en traitant la dissolution alcoolique de la base par les iodures alkylés correspondants. La dibenzyldiamidophénylacridine s'obtient en chauffant la solution alcoolique de la base avec 2 molécules de chlorure de benzyle et en ajoutant très lentement une solution concentrée de carbonate de soude. Les sels des dérivés benzylés sont peu solubles. Les matières colorantes ainsi obtenues teignent le coton et la soie en rouge orange.

En combinant la diazophénylacridine avec les phénols, M. Trillat a obtenu une série de produits azoïques nouveaux qui contiennent

le groupe azoïque dans les groupes acridiques et phényliques. Les composés azoïques obtenus avec le disulfobenzénate de soude $C^{19}AzH^{11}Az^2=[AzC^{10}H^4OH(SO^3Na)^2]^2$ sont très solubles dans l'eau et teignent en rouge. Ces couleurs ne présentent pas l'intérêt des couleurs substantives. La réaction que M. Lauth a indiquée pour reconnaître les corps azoïques se généralise pour ces combinaisons.

M. Trillat a trouvé que l'aldéhyde formique était douée de propriétés antiseptiques remarquables. Les bouillons ensemencés par le *bacillus anthracis* sont infertilisés à la dose de 1/50000e. En opérant comparativement avec le bichlorure de mercure sur le jus de viande crue, il a trouvé qu'il fallait deux fois moins d'aldéhyde formique pour s'opposer à la décomposition. L'auteur se propose de continuer ses recherches.

M. Zune fait hommage à la Société du premier volume de son *Traité d'analyse des beurres*. Il montre ensuite que les corps gras possèdent un point de solidification identique à leur point de fusion, lorsque l'on détermine ces constantes sur une épaisseur très faible de graisse; il présente un appareil destiné à prendre la densité et le coefficient de dilatation des corps gras; enfin il signale la recherche facile de l'huile de résine dans l'essence de térébenthine au moyen du réfractomètre.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 23. — Détermination du point de congélation des dissolutions aqueuses très diluées. Application au sucre de canne; par M. **F.-M. RAOULT,** correspondant de l'Académie des sciences, doyen de la Faculté des sciences de Grenoble.

J'ai résumé autrefois, de la manière suivante, ma manière d'opérer pour déterminer le point de congélation des dissolutions : « Environ 120 centimètres cubes du liquide à congeler, placés dans une éprouvette et constamment agités, sont refroidis de 1/4 de degré au-dessous du point de congélation et très lentement. On fait cesser la surfusion au moyen d'une parcelle de glace. Aussitôt, le thermomètre remonte et s'arrête en un point où il reste absolument fixe, pendant plusieurs minutes; après quoi, il descend

lentement. Le point fixe atteint par la colonne mercurielle, dans sa marche ascendante, est pris pour point de congélation. La différence entre les points de congélation du dissolvant pur ou tenant une substance en dissolution, déterminés *de la même manière* et à *peu de moments d'intervalle*, est prise pour l'abaissement du point de congélation. » (*Annales de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. 8, p. 93; 1884.)

Avec les appareils dont je faisais usage alors, et moyennant certaines précautions indiquées, je pouvais ainsi obtenir les abaissements du point de congélation des dissolutions aqueuses à 1 ou 2 centièmes de degré près. Je puis aujourd'hui aller beaucoup plus loin, grâce à certaines modifications apportées dans le dispositif expérimental. Les modifications ont surtout porté sur le mélange réfrigérant et sur l'agitateur.

Si les paillettes de glace qui flottent dans un liquide agité, en voie de congélation, ne sont pas très nombreuses, le thermomètre peut s'y fixer à des températures sensiblement différentes, suivant que le mélange réfrigérant qui l'entoure est plus ou moins froid. Les écarts peuvent être de plusieurs centièmes de degré. J'évite cette cause d'erreur en remplaçant le mélange réfrigérant ordinaire par un liquide réfrigérant, maintenu à température à peu près constante. L'éprouvette où l'on a mis le liquide à congeler (préalablement refroidi à zéro) est placée dans une éprouvette à pied enfoncée, presque entièrement, dans une solution froide et agitée de glycérine à 40 0/0. Un serpentin en cuivre, plongé dans cette dernière, communique par ses deux extrémités avec la partie inférieure de deux vases remplis d'un mélange de glace, de sel marin et d'eau, et qu'on peut placer à des niveaux plus ou moins différents. L'eau, ordinairement à — 10°, qui sort du plus élevé pour se rendre dans le plus bas, traverse le serpentin et refroidit ainsi la dissolution glycérique à un degré qui dépend de la vitesse d'écoulement et qu'on règle à volonté. Je maintiens ainsi le bain réfrigérant à 3 degrés au-dessous du point de congélation probable du liquide en expérience (1). La vitesse du refroidissement de ce dernier est alors de 1 degré en vingt minutes, environ. Si l'influence du mélange réfrigérant sur la température du liquide au moment de sa congélation n'est pas absolument nulle, elle est du moins la même dans toutes les expériences comparatives et dis-

(1) On peut arriver au même résultat au moyen du réfrigérant au sulfure de carbone, que j'ai décrit antérieurement (*Compte rendu de la 18e session de l'Association française pour l'avancement des sciences*, t. 1, p. 273; 1889).

parait dans les différences; de sorte que les abaissements du point de congélation n'en sont pas affectés.

L'agitateur automatique en platine, à mouvement vertical alternatif, que j'ai employé jusque dans ces derniers temps, présente des inconvénients. Il en présente surtout lorqu'on expérimente sur de l'eau pure ou sur des dissolutions excessivement étendues, parce qu'alors la glace formée a une grande tendance à s'agglutiner. Dès que la congélation a commencé, cet agitateur soulève en montant les paillettes de glace qui flottent dans le liquide, et il ne les y refoule pas en descendant. Il en résulte que la partie fluide s'appauvrit graduellement de glace et devient ainsi de plus en plus accessible aux influences extérieures qui tendent soit à la surchauffer, soit à la surfondre. J'ai donc remplacé définitivement cet ancien agitateur par un agitateur nouveau, à mouvement de rotation, dont la palette est formée d'une toile de platine, et dont l'axe est constitué par la tige même du thermomètre. Cette toile métallique, roulée en spirale lâche, enveloppe le réservoir du thermomètre sans le toucher. Elle est maintenue en place au moyen d'une épingle, qui s'engage dans la boucle d'un fil de platine serré à la base de la tige. Quand on veut déterminer l'agitation, on fait tourner le thermomètre autour de son axe au moyen d'un système d'engrenages, qu'on manœuvre à distance. L'agitation faite, on oriente la graduation dans un sens convenable et on procède à la lecture au moyen d'une lunette. Dans ces conditions, les paillettes de glace formées dans l'intérieur des mailles de la toile métallique n'en sortent point, et celles qui ont pris naissance au dehors ne cessent de tourbillonner dans toute la masse liquide. Les surfaces de contact entre l'eau et la glace sont donc extrêmement étendues, rapidement renouvelées, et, dans ces conditions, il ne peut y avoir ni surfusion, ni surchauffe.

Une dernière modification apportée à mon ancien mode opératoire est relative à la grandeur de la surfusion. Je la fais maintenant cesser, dans toutes les expériences, dès qu'elle a atteint 0°,5. Alors, les paillettes de glace deviennent de suite assez nombreuses pour neutraliser les influences perturbatrices extérieures. Le thermomètre remonte très vite, et, en deux ou trois minutes, il atteint le point de congélation normale. Il y reste absolument stationnaire pendant plus d'un quart d'heure.

La preuve de l'exactitude de ce procédé résulte de ce qu'il donne, pour la température de congélation de l'eau distillée, le *même* nombre que celui qu'on obtient pour la température de la neige fondante, ou de la glace pure fondante, en suivant le pro-

cédé classique. L'écart n'atteint pas 1/500 de degré. J'ai déterminé de cette manière les abaissements du point de congélation des dissolutions de sucre de canne, en m'attachant, de préférence, aux plus étendues possible. Ces dissolutions ont toutes été préparées avec du sucre candi, quelques moments seulement avant d'être mises en expérience. La même eau distillée a été employée, aussi bien pour faire les dissolutions que pour déterminer le zéro au commencement et à la fin de chaque journée. La température du laboratoire est restée comprise entre 5 et 7 degrés. Je n'ai fait qu'une seule observation sur chaque dissolution, et c'est le résultat de cette observation que je rapporte dans le tableau suivant :

Poids du sucre dans 100gr d'eau, P.	Abaissement du point de congélation, C.	Abaissement moléculaire, $\frac{C}{P} \times 342$.
gr 0,683	0°042	20,9
1,426	0,086	20,6
2,154	0,128	20,3
2,848	0,168	20,1
4,329	0,252	19,9
5,859	0,340	19,8
7,297	0,422	19,8
11,132	0,652	20,0
16,098	0,956	20,3
39,040	2,474	21,6

(Le nombre $342 = C^{12}H^{22}O^{11}$ est le poids moléculaire du sucre.)

Si l'on prend pour abscisses les abaissements du point de congélation, et pour ordonnées les abaissements moléculaires du sucre de canne, on trouve que ceux-ci sont représentés par une courbe, qui se confond, excepté aux points d'origine, avec celle que j'ai donnée pour la même substance, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (6e série, t. 8, 1886) et dont M. Arrhénius a critiqué la partie relative aux dissolutions extrêmement étendues. (*Zeitschrift f. Phys. Ch.*, t. 2, p. 501 ; 1888.) Cette partie se relève donc bien réellement, à l'approche de l'axe des ordonnées, et je ne m'étais pas trompé en disant que les abaissements moléculaires du sucre subissent, comme ceux des autres corps, un accroissement graduel dès que les dissolutions dépassent un certain degré de dilution. Il est vrai de dire que cet accroissement est, ici, tellement faible qu'il semble justifier, sur ce point particulier, les prévisions du savant d'Upsala.

La marche absolument régulière des résultats précédents,

même de ceux qui se rapportent à des abaissements extraordinairement faibles (tels que C=0°,042), confirme ce que j'ai dit plus haut, savoir : que la méthode perfectionnée que je viens de décrire, permet de mesurer les abaissements du point de congélation à 1/500 de degré près. C'est un progrès considérable et de nature à augmenter notablement les ressources de la cryoscopie.

N° 24. — Sur la séparation et le dosage du plomb, de l'argent et du zinc dans les minerais composés de galène et de blende; par M. Emile AUBIN.

Lorsque, dans les minerais composés de galène et de blende, on veut séparer et doser le plomb, l'argent et le zinc par la voie humide, l'attaque par l'acide chlorhydrique et l'emploi de l'hydrogène sulfuré pour la séparation de ces métaux rendent les opérations longues et délicates et l'argent ne peut être évalué avec précision. Nous avons pensé qu'il valait mieux recourir à l'acide nitrique fumant pour former un sulfate de plomb insoluble et des sulfates d'argent et de zinc solubles qu'on peut séparer par le filtre; puis, ensuite, reprendre le sulfate de plomb mélangé avec la gangue et le séparer de celle-ci par un dissolvant approprié. Le tartrate de soude alcalin, déjà indiqué dans les traités d'analyse, nous a donné les meilleurs résultats dans cette opération. Voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté.

Dans un matras conique d'un litre, on attaque 10 grammes de minerai pulvérisé par 50 centimètres cubes d'acide nitrique fumant; on porte à l'ébullition et l'on évapore à sec sur le bain de sable. L'on reprend, à chaud, par 20 centimètres cubes d'acide nitrique à 36°B., et lorsque tout le fer est entré en dissolution, on étend la liqueur avec de l'eau distillée jusqu'à 400 centimètres cubes environ. On agite pour dissoudre les sulfates solubles et les nitrates, puis on abandonne au repos jusqu'à éclaircissement de la partie surnageante.

Lorsque le sulfate de plomb s'est déposé entièrement avec la gangue siliceuse, on décante la liqueur sur deux filtres sans pli emboîtés l'un dans l'autre, et préalablement équilibrés à la balance de précision. Le dépôt est entraîné, à son tour, sur le filtre, où il est lavé complètement à l'eau distillée et séché. On prend le poids de la matière qu'il contient en séparant les deux parties du filtre et les portant sur les plateaux de la balance. Puis, on fait tomber le contenu du filtre intérieur dans un mortier en verre pour le broyer avec 30 à 40 centimètres cubes d'une solution chaude de tartrate de soude alcalin à 20 0/0. Le sulfate de plomb se dissout

rapidement, et l'on constate qu'il n'en reste plus avec la gangue par la disparition des petits points blancs qui indiquaient sa présence. On replace sur l'entonnoir les deux filtres emboîtés l'un dans l'autre et l'on décante le contenu du mortier en entraînant la partie insoluble. Le filtre est lavé à l'eau distillée jusqu'à cessation de l'alcalinité de la liqueur filtrée. On sèche et l'on pèse la gangue siliceuse. La différence de poids entre la première et la seconde pesée représente le sulfate de plomb provenant du minerai. Ce poids multiplié par 0,6832 donne le plomb à l'état métallique. Ce résultat est facile à contrôler en précipitant à nouveau le sulfate de plomb, ainsi dissous, par un excès d'acide sulfurique. Le précipité recueilli et lavé sur un double filtre, séché et pesé, est égal en poids à la différence constatée dans le dosage précédent.

La liqueur qui contient l'argent et le zinc est reprise et amenée exactement au volume de 500 centimètres cubes. On en prélève 50 centimètres cubes représentant un gramme de minerai pour y doser le zinc par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en précipitant le fer et l'alumine par l'ammoniaque, filtrant, puis ajoutant dans la liqueur filtrée du sulfhydrate d'ammoniaque en excès pour précipiter le zinc, recueillant après dépôt le sulfure de zinc, le redissolvant à chaud dans l'acide chlorhydrique, filtrant et précipitant la liqueur filtrée par le carbonate de soude à la température de l'ébullition. Le carbonate de zinc est recueilli sur filtre, lavé, séché et calciné à la moufle. Son poids multiplié par 0,8025 donnera le zinc à l'état métallique.

Pour le dosage de l'argent, les 450 centimètres cubes de la liqueur primitive sont évaporés dans une capsule et réduits rapidement au volume de 20 à 30 centimètres cubes. On laisse refroidir, et s'il se forme un dépôt cristallin, on le sépare en décantant la partie surnageante. Puis, dans la liqueur limpide, on jette 1 gramme de chlorure de sodium pur pour précipiter l'argent qu'elle peut renfermer. Le chlorure d'argent qui a pris naissance est recueilli sur un double filtre préparé comme pour le dosage du plomb. On sèche et l'on pèse. Le poids trouvé multiplié par 0,7527 donnera l'argent à l'état métallique.

En résumé, dans la méthode que nous venons d'indiquer, l'emploi du double filtre pour la pesée des précipités nous a permis de simplifier les opérations et de supprimer les incinérations qui pour le plomb et l'argent donnent lieu à des pertes ou à des réductions en présence des matières organiques. En outre, cette méthode permet de conduire un grand nombre d'analyses à la fois, et de suivre, dans une exploitation minière, la composition du minerai.

N° 25. — Action de l'iodure de propyle sur la triméthylamine pure, en solution aqueuse, et en proportion équimoléculaire, à froid. Iodure de triméthylpropylammonium ; par MM. H. et A. HALBOT.

Cette action est beaucoup plus rapide que celle de l'iodure d'isoamyle et surtout que celle de l'iodure d'isobutyle.

Au bout de douze heures, les sept dixièmes de l'éther ont disparu, quoiqu'on n'ait pas agité fréquemment. Le tube était disposé horizontalement. Six heures après, en agitant un peu, l'éther avait presque complètement disparu. C'est donc, dans les réactions de ce genre, une opération très rapide. Il reste, comme d'ordinaire, un peu d'éther et d'amine non combinés.

Une portion de la liqueur, versée dans la potasse, précipite immédiatement. Si l'on fait bouillir, en solution concentrée, il se forme des gouttelettes huileuses qui se concrètent par le refroidissement. En liqueur étendue, le sel se dissout, mais réapparaît en couche huileuse par la concentration. Ces circonstances ont déjà été observées par Hofmann dans l'étude des premiers iodures d'ammoniums quaternaires.

Une portion de la liqueur primitive est évaporée à sec pour chasser la triméthylamine qui n'a pas réagi ; le résidu salin est repris par l'eau et agité avec un excès calculé d'oxyde d'argent. L'hydrate d'ammonium quaternaire, mis en liberté, est filtré, neutralisé par l'acide chlorhydrique, concentré et additionné de chlorure de platine.

Le chloroplatinate est lavé à l'éther, séché, puis remis à cristalliser dans l'eau. Il est très stable à l'étuve.

A l'analyse, 1^{gr},035 a donné 0^{gr},332 de platine, ce qui corres pond bien à la formule $PtCl^4.2ClAz(CH^3)^3(C^3H^7)$.

	Expérience.	Théorie.
Pt 0/0	32.08	32.19

N° 26. — Action de l'iodure d'isopropyle sur la tryméthylamine pure, en solution aqueuse et en proportion équimoléculaire, à froid et à 100°. Iodure de triméthylisopropylammonium ; par MM. H. et A. HALBOT.

L'iodure d'isopropyle avait été préparé avec les précautions indiquées par l'un de nous (1). Quoiqu'il eût été conservé depuis

(1) Mémoire sur la formation de l'iodure de propylène dans le traitement de la glycérine par l'iode et le phosphore et sur son rôle d'intermédiaire dans le passage de l'iodure d'allyle à l'iodure d'isopropyle (*Ann. de chim. et de phys.*, 6^e série, t. **19**, mars 1890).

plus d'un an, il avait une teinte à peine rosée, ce qui est un indice très certain de sa pureté : il ne devait contenir qu'une trace d'iodure de propylène.

Expérience à froid. — Il était d'abord nécessaire de reconnaître si l'affinité de l'iodure d'isopropyle pour la triméthylamine était suffisante pour déterminer la combinaison à froid. La combinaison s'effectue, en effet, à froid, et même rapidement. Elle est moins rapide, il est vrai, qu'avec l'iodure de propyle normal ; mais elle est plus rapide qu'avec l'iodure d'isobutyle primaire. Cette remarque présente un certain intérêt parce que l'alcool isopropylique est secondaire.

Après cinq jours, la couche éthérée a complètement disparu, et des cristaux ont refusé de se dissoudre, par agitation, dans la couche aqueuse. La réaction était alors complète.

A l'ouverture du tube, il y a un petit jet de propylène. La formation de ce carbure, dans ces conditions, est probablement due à la décomposition de la petite quantité d'iodure de propylène qui accompagnait l'iodure d'isopropyle et qui est très instable.

Une portion de la liqueur, versée dans de la potasse, cristallise immédiatement ; si on étend d'eau et qu'on chauffe, on obtient une liqueur limpide, qui fournit de magnifiques cristaux par le refroidissement : à ce caractère, on reconnaît un iodure d'ammonium quaternaire.

L'iodure de triméthylisopropylammonium est moins soluble que l'iodure de triméthylpropylammonium ; ses cristaux sont plus beaux et parfaitement hyalins.

Le chloroplatinate cristallise en longs prismes hydratés (rouge grenade) qui pâlissent et se désagrègent dans un exsiccateur. Il a été desséché à l'étuve.

A l'analyse, $0^{gr},739$ ont fourni $0^{gr},236$ de platine, ce qui correspond bien à la formule $PtCl^4.2ClAz(CH^3)^3(C^3H^7)^2$.

	Expérience.	Théorie.
Pt 0/0.....	31.94	32.19

Expérience à 100°. — La facilité avec laquelle l'iodure d'isopropyle s'unit, à froid, avec la triméthylamine constituait une forte présomption en faveur de la simple union à chaud. Néanmoins, il était nécessaire de recourir à l'expérience pour décider si la combinaison se ferait intégralement ou s'il n'y aurait pas une portion notable de l'éther qui se décomposerait en carbure et hydracide.

Nous voyons d'abord que la réaction n'est guère plus rapide, au début, à 100° qu'à froid ; il est vrai que le tube est vertical quand

il est chauffé, tandis qu'il est disposé horizontalement à la température ambiante.

Au bout de deux jours, la couche éthérée a complètement disparu. A l'ouverture du tube, il s'est dégagé un peu de propylène, mais pas plus que dans l'opération à froid, 15 centimètres cubes seulement.

Nous avons déjà exprimé l'opinion que cette faible quantité de propylène provenait de la décomposition de l'iodure de propylène, mélangé à l'iodure d'isopropyle.

Conclusion. — L'action de la chaleur n'a donc pas fait dévier la réaction de la voie normale suivie à froid : le résultat est, dans les deux cas, la transformation intégrale de l'iodure d'isopropyle et de la triméthylamine en iodure de triméthylisopropylammonium.

Si, dans des circonstances analogues, un éther, chauffé avec une amine, ne s'y combine pas, mais se dédouble en carbure et hydracide, il ne faut pas attribuer ce dédoublement à une simple action décomposante de la chaleur, mais bien à une réaction d'un nouvel ordre qui s'établit entre l'amine et l'éther et qui corrospond à un plus grand développement d'énergie.

N° 27. — Action de l'iodure d'allyle sur la triméthylamine pure, en solution aqueuse et en proportion équimoléculaire. Iodure de triméthylallylammonium; par **MM. H.** et **A. HALBOT.**

La triméthylamine, en tombant, goutte à goutte, dans l'iodure d'allyle, fait entendre de petites explosions, *comme le ferait le bromo.*

Le tube, une fois scellé, a été retourné et agité un peu ; de violentes détonations se sont alors produites, avec un vif dégagement de chaleur ; les trois quarts de l'iodure d'allyle ont disparu instantanément. De peur d'accident, nous avons laissé refroidir, puis nous avons agité très doucement ; la masse s'est aussitôt échauffée, et le reste de l'iodure d'allyle a disparu instantanément.

Or, dans la nouvelle théorie générale de la préparation des monammoniums (1), exposée par l'un de nous, la combinaison d'une amine et d'un éther était assimilée à celle d'une amine et d'un acide : on ne pouvait y voir qu'une différence de durée.

Cette différence disparaît dans le cas de l'iodure d'allyle et de la triméthylamine, car la combinaison est aussi rapide que la salification d'une base par un acide ; elle est même beaucoup plus violente que bien des salifications.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 6e série, t. **13**, avril 1888.

La réaction terminée, il restait quelques gouttelettes huileuses qui ont persisté le lendemain. Le tube, alors, a été ouvert. Une portion de la liqueur, versée dans de la potasse, refuse de s'y dissoudre et donne des goutelettes huileuses qui se convertissent lentement en magnifiques cristaux.

Une autre portion de la liqueur, évaporée au bain-marie, donne un résidu salin formé d'aiguilles en éventail, fortement colorées par de l'iode. Une portion du sel est reprise par de l'eau et agitée avec un excès calculé d'oxyde d'argent. La liqueur, filtrée, est neutralisée par de l'acide chlorhydrique, concentrée et additionnée de chlorure de platine. Le chloroplatinate, bien lavé à l'alcool et séché, est très stable à l'étuve.

A l'analyse, 1^{gr},050 ont donné 0^{gr},337 de platine, ce qui correspond à la formule $PtCl^4.2ClAz(CH^3)^3(C^3H^5)$.

	Expérience.	Théorie.
Pt 0/0	32.10	32.40

N° 28. — Le pouvoir rotatoire dans les soies de diverses origines; par M. Léo VIGNON.

J'ai montré, dans une communication précédente (*Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. 7, p. 5), que les éléments principaux de la soie du Bombyx mori (race du Var), examinés dans certains dissolvants, exerçaient une action considérable sur la lumière polarisée.

On pouvait se demander si cette propriété était commune aux soies de diverses origines, et tenter de déterminer dans chaque cas son expression numérique.

Le laboratoire d'études de la soie, fondé par la chambre de commerce de Lyon, a mis à ma disposition les matériaux nécessaires pour entreprendre cette étude; j'en transcris ici les résultats.

Voici d'abord la nomenclature des échantillons de soie examinés :

1. Bombyx mori, race du Var, éducation de Meyzieu 1889, jaune, grès 23 0/0.
2. Bombyx mori, Chine, grège tsatlée, blanche, grès 24.6 0/0.
3. Bombyx mori, Japon, grappes, grise, grès 20.2 0/0.
4. Bombyx Yamma-Maï, Chine, ver sauvage du chêne, verte, grès 18 0/0.
5. Bombyx mori, Ching-Pi-Tsan, polyvoltin 6^e récolte, blanc.
6. Bombyx mori, Tonkin Num-Dinh, jaune, grès 29.9 0/0.
7. Bombyx mori, Madagascar, polyvoltin, gris, grès 23 0/0.
8. Bombyx mori, Bagdad, blanc, grès 21.5 0/0.

La méthode employée est celle qui a été décrite à propos de mes premières déterminations, c'est-à-dire que le grès a été dissous dans la soude caustique à 3 0/0, la fibroïne dans l'acide chlorhydrique à 22° B.; après dissolution, cet acide a été étendu de son volume d'eau distillée.

Une seule exception a été faite pour la fibroïne du Yamma-Maï. Cette matière n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique, mais elle se dissout à froid, au bout de cinq heures, dans l'acide sulfurique à 66°. La solution obtenue est trop colorée pour être examinée; mais si on l'additionne de glace, de manière à tripler son volume, on détermine un léger trouble, qu'une addition d'acide chlorhydrique égale au volume primitif fait disparaître. La liqueur ainsi obtenue se prête bien à l'examen polarimétrique.

Les observations ont été faites à la température de 15°, dans des tubes garnis de verre de 2 décimètres de longueur. On a employé l'appareil Laurent et la flamme jaune du sodium. Le tableau suivant, dans lequel C représente le poids en grammes de substance active dans 100 centimètres cubes de solution, résume les résultats :

NATURE DE LA SUBSTANCE.	DISSOLVANT.	C.	$[\alpha]_j$.	
1. Bombyx M., Var, *grès*	Soude 3 %.	2,20	−38°20	Grès.
2. Bombyx M., Chine, *grès*	—	2,80	−33,90	
3. Bombyx M., Japon, *grès*	—	1,17	−31,30	
4. Yamma-Maï, Japon, *grès*	—	2,18	−15,10	
6. Bombyx M., Tonkin, *grès*	—	1,65	−43,60	
7. Bombyx M., Madagascar, *grès*	—	1,32	− 9,00	
8. Bombyx M., Bagdad, *grès*	—	1,42	−35,90	
1. Bombyx M., Var, *fibroïne*	Ac. chlorhydrique 11° B.	3,96	−40,00	Fibroïne.
2. Bombyx M., Chine, *fibroïne*	—	4,00	−39,50	
3. Bombyx M., Japon, *fibroïne*	—	4,00	−41,40	
4. Yamma-Maï, Japon, *fibroïne*	Ac. sulfurique 66° B. (*a*).	1,00	−50,00	
1 *bis*. Bombyx M., Var, *fibroïne*	10cc (*a*) 20° glace. 10cc HCl 22°.	1,00	−50,00	
5. B.M., Chine, polyvoltin, 6e récolte, *fibroïne*	HCl 11 B.	4,35	−48,20	
6. Bombyx M., Tonkin, *fibroïne*	—	4,00	−43,30	
7. Bombyx M., Madagascar, *fibroïne*	—	3,95	−39,40	
8. Bombyx M., Bagdad, *fibroïne*	—	3,99	−44,20	

En résumé, les pouvoirs rotatoires mesurés sont tous de même signe. Ils sont compris entre —30 et —45°, pour le grès du Bombyx mori annuel, quel que soit son pays d'éducation. L'examen du grès du B. m. polyvoltin de Madagascar et du grès du B. Yamma-Maï conduit à des chiffres plus faibles (— 9, —15°,10).

Les fibroïnes ne présentent pas les mêmes différences. Les pouvoirs rotatoires sont compris entre — 39°,5 et — 48°,2 pour le même dissolvant. La fibroïne du B. M. polyvoltin (Chine) a le pouvoir rotatoire le plus considérable (— 48°,2), tandis que la fibroïne Yamma-Maï donne dans l'acide sulfurique les mêmes résultats que le Bombyx mori du Var.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une modification de la bombe calorimétrique de M. Berthelot et sur la détermination industrielle du pouvoir calorifique des combustibles; Pierre MAHLER (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 774 et 862). — On a supprimé le platine et on l'a remplacé, dans la construction de la bombe, par un émail convenable, ce qui abaisse le prix dans une proportion considérable. Cette couche d'émail est facile à appliquer et à remplacer; d'ailleurs, après 300 combustions pratiquées dans le même instrument, l'émail était encore en bon état.

Pour opérer la combustion, on emprunte l'oxygène à ces réservoirs que fournit l'industrie, où il est emmagasiné à 110 atmosphères.

Cet appareil, ainsi modifié, donne des résultats très exacts et pourra être avantageusement employé dans l'industrie pour chercher le pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et même des gaz des gazogènes. P. A.

Sur le pentafluochlorure de phosphore; C. POULENC (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 75). — Comme l'a indiqué M. Moissan, la couleur verte du chlore disparaît dans le trifluorure de phosphore. L'auteur a repris l'étude du corps formé.

La réaction a lieu nettement avec réduction de volume de moitié :

$$PFl^3 + Cl^2 = PFl^3Cl^2.$$

Le pentafluochlorure de phosphore est un gaz incolore, d'une

odeur irritante, ne brûlant pas à l'air, décomposable par l'eau. Sa densité est 5,40 (théorie 5,16).

Ce gaz se liquéfie à — 8° sous la pression ordinaire.

L'étincelle d'induction ou une élévation de température de 250° le transforme en un mélange de perfluorure et de perchlorure de phosphore.

A 115°, le soufre forme du chlorure de soufre et du *sulfofluorure de phosphore*, gaz d'une odeur désagréable, absorbable par les solutions alcalines, dédoublé nettement par l'eau en acides fluorhydrique, sulfurique et phosphorique. Sa composition est représentée par la formule $PSFl^3$.

A 120°, le phosphore donne, avec le pentafluochlorure de phosphore, du trifluorure et du trichlorure de phosphore.

Le sodium absorbe entièrement le pentafluochlorure de phosphore. Le magnésium, l'aluminium, le fer, le nickel, le plomb, l'étain, l'attaquent à 180° avec formation de chlorure métallique et de trifluorure de phosphore.

Le mercure, peu attaqué à froid, l'est beaucoup plus rapidement à 180°. Il se forme encore, comme avec les autres métaux, du chlorure métallique et du trifluorure de phosphore.

L'eau à l'état de trace donne de l'acide chlorhydrique et de l'oxyfluorure de phosphore.

Une plus grande quantité d'eau donne de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique.

Le gaz ammoniac, à la température ordinaire, donne la *fluophosphamide* $PFl^3(AzH^2)^2$, solide blanc, léger, soluble dans l'eau.

L'alcool anhydre absorbe le pentafluochlorure de phosphore, en donnant une solution à odeur piquante. P. A.

Combinaison du bromure de bore avec l'hydrogène phosphoré. Phosphure de bore; A. BESSON (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 78). — L'hydrogène phosphoré et le bromure de bore se combinent directement pour donner un corps solide, blanc, amorphe, très léger, $BoBr^3.PH^3$. Ce corps est très altérable à l'air, où il fume abondamment et ne tarde pas à s'enflammer spontanément. Il est décomposable par l'eau avec violence et mise en liberté de phosphure d'hydrogène qui s'enflamme. La tension de dissociation à la température ordinaire est sensiblement nulle. On peut sublimer ce corps en vase clos vers 150° ou le volatiliser dans un courant de gaz inerte : on l'obtient alors en petits cristaux transparents très réfringents. A 300° la substance se décompose, devient jaune, puis brune, perd de l'acide brom-

hydrique et laisse un résidu brun noir de phosphure de bore :

$$PH^3, BoBr^3 = PBo + 3HBr.$$

Le *phosphure de bore* est un corps solide brun, d'une densité voisine de celle de l'eau, combustible à la façon du bore amorphe; il est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis concentrés et bouillants avec dégagement d'hydrogène phosphoré. L'acide azotique monohydraté le détruit avec une vive incandescence; l'acide étendu le dissout avec violence. Le phosphure de bore brûle à froid dans le chlore, est attaqué avec violence par le brome et l'iode en vapeur.

Broyé intimement avec de la chaux sodée, il donne du phosphure d'hydrogène à basse température.

Chauffé dans un courant d'hydrogène, il commence à se décomposer au rouge, avec mise en liberté de phosphore; le résidu renferme encore du bore et du phosphore, ce qui rend vraisemblable l'existence d'une autre combinaison de phosphore et de bore, plus stable que la première.

Dans un courant d'azote au rouge, il y a encore élimination de phosphore et, en outre, fixation d'azote, car le produit obtenu dégage de l'ammoniaque et du phosphure d'hydrogène avec la chaux sodée. P. A.

Sur les dérivés bromés du chlorure de méthyle; A. BESSON (*C. R.* 1891, t. **113**. p. 773). — En faisant passer dans un tube de verre renfermant de la pierre ponce et chauffé au rouge un mélange de chlorure de méthyle et de vapeur de brome, on obtient deux produits, CH^2BrCl et $CHBr^2Cl$.

Le premier se forme en plus grande quantité que le second, qui ne s'obtient en quantité notable qu'en refaisant passer, dans le tube chauffé, le produit d'une première opération additionnée de brome. Mais dans ces conditions même, la substitution s'arrête au terme $CHBr^2Cl$.

Pour aller plus loin, il faut chauffer en tube scellé à 250° le mélange des composés précédents avec leur poids de brome. On obtient alors les corps $CHBr^3$, CBr^4. On n'a pas pu isoler le chlorobromure CBr^3Cl.

Le *chlorure de méthyle monobromé* CH^2BrCl est un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 68°, d'une odeur analogue à celle du chloroforme. Il se colore lentement à l'air et à la lumière, par mise en liberté de brome. $D_{15} = 1.90$.

Il ne se solidifie pas à — 55°.

Le *chlorure de méthyle bibromé* $CHBr^2Cl$ bout à 117-119° (Jacobsen et Neumeister avaient indiqué 124-125°). Il se solidifie à — 32°. P. A.

Sur un nouvel hydrure de cuivre et la préparation de l'azote pur ; A. LEDUC (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 71). — D'après l'auteur, le cuivre et l'hydrogène se combineraient directement au rouge sombre et la combinaison formée ne présenterait que des traces de dissociation au rouge cerise.

Il importe donc, après avoir oxydé préalablement la planure de cuivre, de la réduire ensuite par l'hydrogène *au-dessous du rouge*, si on veut ensuite se servir de ce cuivre réduit pour la préparation de l'azote pur. Il est de même prudent d'avoir, à la sortie du gaz, une longueur de 10 centimètres de cuivre oxydé pour détruire l'hydrogène qui pourrait souiller l'azote. P. A.

Sur la composition de l'air atmosphérique. Nouvelle méthode en poids ; A. LEDUC (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 129). — Le cuivre réduit retenant de l'hydrogène (voir le mémoire précédent), la méthode de Dumas et Boussingault devait donner un poids trop grand pour l'azote, puisque l'hydrogène ou l'eau formée par son oxydation s'en vont quand on fait le vide et sont comptés comme azote.

L'auteur a donc absorbé l'oxygène par le phosphore pur, en opérant sur un ballon de 2 litres environ, et le tarant suivant la méthode de Regnault.

On a obtenu ainsi pour le poids de l'oxygène 23,244 et 23,203, avec la moyenne 23,224. P. A.

Sur les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote ; A. LEDUC (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 186). — Il ressort de ce travail de physique que le poids du litre d'air est de 1gr, 2933.

Les densités des trois gaz sont, à moins d'un dix-millième près :

Hydrogène	0,0695
Oxygène	1,1050
Azote	0,9720

En calculant d'après ces nombres et la composition centésimale de l'air en volume, on trouve que la proportion centésimale de l'oxygène en poids dans l'air est 23,235, nombre identique à celui que l'auteur a trouvé par la voie directe. P. A.

Sur la volatilité du nickel sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; P. SCHÜTZENBERGER (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 177). — Lorsqu'on réduit par l'hydrogène sec, au rouge sombre, du chlorure de nickel anhydre, pur et préalablement sublimé dans un courant d'azote, on peut constater que le gaz chlorhydrique qui s'échappe du tube contient, sous forme d'un produit volatil, des quantités sensibles de nickel. On le met en évidence en chauffant au rouge sombre une portion du tube traversé par le gaz ; on voit alors se former, à droite et à gauche de la partie chauffée, un anneau blanc jaunâtre, constitué par du chlorure de nickel.

Ce ne peut être du chlorure de nickel qui aurait été volatilisé au rouge ou entraîné mécaniquement par l'excès de gaz, car on a eu le soin de vérifier, d'une part, qu'un gaz inerte, tel que l'azote, ne transporte le chlorure volatilisé qu'à très faible distance, et, d'autre part, on a adopté le dispositif suivant.

La réduction se faisait dans un long tube de Bohême dont la moitié seulement était occupée par le chlorure de nickel. La dernière moitié était remplie de coton de verre assez serré et était reliée à un serpentin vertical offrant un développement en longueur de 4 mètres. De là, les gaz passaient dans un second tube de Bohême portant un tampon de coton de verre à sa partie antérieure. Le chlorure de nickel n'était chauffé que sur une longueur de 2 à 3 centimètres ; le reste de l'appareil était maintenu à la température ordinaire, sauf le milieu du second tube de verre, que l'on chauffait au rouge sombre sur une longueur de 2 à 3 centimètres. L'anneau se formait encore à droite et à gauche de la partie chauffée.

On obtient le même résultat en attaquant le nickel divisé (oxyde réduit par l'hydrogène) par le gaz chlorhydrique.

On peut supposer que le produit volatil est constitué par un hydrure de nickel, ce qui est peu probable, par un chlorhydrate $Ni<^{Cl}_{H}$ ou par un chlorhydrate de chlorure ; mais il est invraisemblable qu'un pareil corps $NiCl^2.x(HCl)$ soit assez volatil pour traverser 4 mètres de longueur de tube sans se condenser.

Le fer et le zinc donnent lieu à des transports analogues, constatés de la même manière. P. A.

Sur les tensions de vapeur des chlorures de cobalt ; G. CHARPY (*C. R.* 1891, t. **113**. p. 794). — En déterminant de 21° à 88° les tensions de vapeur d'une solution

de chlorure de cobalt, saturée à froid, contenant 32 0/0 de sel anhydre, on trouve que la variation de la tension de vapeur en fonction de la température est représentée par une courbe présentant deux portions sensiblement rectilignes. La première partie rectiligne est entre 20 et 40°; à toutes ces températures, la solution est rouge.

La deuxième partie rectiligne commence vers 75°; au-dessus de cette température, la solution est bleue. Entre 40 et 75° se trouve un arc de courbe qui raccorde les deux droites.

Ces faits concordent avec ceux observés par M. Etard dans l'étude de la solubilité du chlorure de cobalt et conduisent à admettre l'existence de deux états stables pour le chlorure de cobalt dissous. P. A.

Recherches sur l'osmium; acide osmiamique et osmiamates; A. JOLY (*C. R.* 1891, t. **112**, p. 1142). — On dissout 2 parties de tétroxyde d'osmium cristallisé (acide osmique) OsO^4 dans 2 parties de potasse et 1 partie d'eau. Dans la liqueur maintenue à 40°, on ajoute 40 centimètres cubes d'ammoniaque. En quelques instants la liqueur se décolore et laisse déposer un précipité cristallin jaune clair d'*osmiate de potassium*. Après refroidissement, on décante; on lave le sel à l'eau glacée; on le dissout dans l'eau bouillante; peu soluble, il cristallise par le refroidissement en beaux octaèdres quadratiques ($a^1a^1 = 117°$). Si l'on a évité un excès d'ammoniaque, le sel est inaltérable à l'air et à la lumière.

Fritzsche et Struve, en 1847 (*Bull. de l'Acad. de Pétersbourg*, t. **6**, p. 81), ayant obtenu le même composé et faisant Os = 199,4, avaient formulé ce sel $Os^2O^5Az^2K^2$; mais cette formule, comme l'avait fait remarquer Gerhardt, doit être rejetée, car *il ne se dégage aucun gaz* pendant la réaction, et on doit écrire :

$$OsO^4 + KOH + AzH^3 = OsO^3AzK + 2H^2O.$$

La formule OsO^3AzK doublée, $Os^2O^6Az^2K^2$, ne diffère de celle de Fritzsche et Struve que par O = 16, soit 8 pour un atome d'osmium; or Seubert [*Bull.* (2), t. **50**, p. 363] a démontré que le poids atomique de l'osmium devait être diminué d'au moins 8 unités. Le dosage de l'azote et du potassium peut se faire et a été fait avec toute la précision voulue; malheureusement le dosage de l'osmium en présence d'alcalis et d'oxygène est fort incertain.

Il n'en est pas moins vrai que, outre les considérations exposées plus haut, la formule OsO^3AzK doit être adoptée.

En effet, l'osmiamate de potassium, chauffé dans le vide au-dessus de 200°, subit une décomposition brusque, avec dégagement d'azote. A 350°, le résidu est noir, cristallisé, partiellement soluble dans l'eau, et la dissolution renferme l'osmite de potassium OsO^4K^2, de M. Frémy; le résidu est le bioxyde OsO^2.

$$2OsO^3AzK = Az^2 + OsO^4K^2 + OsO^2.$$

A 440°, le résidu est bleu indigo, cristallin, entièrement insoluble dans l'eau. Sa composition est OsO^3K. On a dans ce cas la décomposition bien nette

$$OsO^3AzK = Az + OsO^3K.$$

Au sel OsO^3K correspondent l'acide OsO^3H et l'anhydride Os^2O^5, analogue à Ru^2O^5.

On connaît donc Os^2O^2, Os^2O^3, Os^2O^4, Os^2O^6, Os^2O^8. Les composés du ruthénium précédemment décrits répondent aux formules $RuAzOCl^3$ et $RuAzO(OH)^3$; on peut de même admettre l'existence d'un composé $OsAzO(OH)^3$, dont le premier anhydride serait l'acide osmiamique

$$O{=}OsAzO{-}OH.$$ P. A.

Action de la lumière sur le peroxyde de ruthénium ; A. JOLY (*C. R.*, t. **113**, p. 693). — On sait que le peroxyde de ruthénium RuO^4 se transforme très facilement en oxyde intermédiaire $Ru^2O^5.\text{Aq}$, avec perte d'oxygène sous l'influence de l'humidité [*Bull.* (2), t. **49**, p. 241].

La lumière seule peut également décomposer ce produit. En effet, des tubes renfermant du peroxyde demeuré inaltéré depuis trois ans dans l'obscurité la plus complète ont été exposés soit à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire directe. Lentement dans le premier cas, très rapidement dans le second, les parois des tubes se recouvrent d'un léger voile d'un brun clair ; les cristaux, lorsqu'on les déplace par sublimation, laissent une trace brune, dont les contours sont ceux du cristal primitif. Lorsque, par une exposition prolongée à la lumière solaire, le dépôt solide s'est accru, le verre a pris l'éclat métallique et ne laisse plus passer qu'une lumière rouge très atténuée. Derrière cet abri, les cristaux ne subissent plus d'altération.

L'analyse du produit d'altération n'a pu être faite, mais en comparant les propriétés du résidu à celles des autres composés oxygénés de ruthénium, on peut conclure que le produit de réduction du peroxyde est le trioxyde RuO^3. P. A.

Sur quelques combinaisons salines des composés oxygénés du ruthénium inférieurs aux acides ruthénique et heptaruthénique ; A. JOLY (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 694). — En maintenant, pendant un temps suffisamment long, à 440° les produits de la décomposition brusque de l'heptaruthénate de potassium, c'est-à-dire un mélange de bioxyde de ruthénium et de ruthénate de potassium, ceux-ci réagissent pour donner un composé noir, cristallin, $K^2O.6Ru^2O^5$, d'où on sépare, par un lavage à l'eau, de la potasse et du ruthénate de potassium.

L'heptaruthénate de sodium, traité de même, donne un composé $Na^2O.3Ru^2O^5$.

Le ruthénate de baryum se comporte différemment ; on obtient un ruthénite RuO^3Ba. P. A.

Sur les sels iodoazotés et bromoazotés du platine ; M. VÈZES (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 696). — Nilson a déjà obtenu un plato-iodonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^2K^2I^2.2H^2O$ [*Bull.* (2), t. **31**, p. 359].

Si l'on ajoute à la solution chaude et concentrée de platonitrite un excès d'iode en solution alcoolique, et que l'on concentre à une douce chaleur, *sans trop prolonger l'opération*, on obtient, par refroidissement, un dépôt de petits cristaux noirs, brillants, à reflets bruns, peu solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent un teinte brun rouge très foncée. C'est l'*iodoplatinate nitrosé de potassium* $PtI^3AzO.K^2I^2$. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne de l'eau, de l'iodure d'ammonium, de l'acide iodhydrique et de l'iode, du platine et de l'iodure de potassium.

Si, au contraire, on concentre longtemps à chaud, sans cependant la porter à l'ébullition, la liqueur brune obtenue en ajoutant à la solution de plato-iodonitrite une solution alcoolique d'iode, on obtient par refroidissement un second sel noir, à reflets verdâtres, en petits cristaux très nets. Ce sel est peu soluble dans l'eau, qu'il colore en brun foncé. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne les mêmes produits de décomposition que le précédent. C'est du *platitétra-iodonitrite de potassium* $PtI^4(AzO^2)^2K^2$.

Enfin, si l'on soumet à une ébullition prolongée le mélange des corps réagissants, on obtient le plato-iodonitrite de potassium.

L'eau de brome, ajoutée à une solution de plato-iodonitrite de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'iode, donne une liqueur brune qui, évaporée dans le vide, donne de beaux cristaux

jaune clair de *platobromonitrite de potassium*

$$Pt(AzO^2)^2K^2Br^2 + H^2O.$$

Le même corps s'obtient en chauffant à 80° avec de l'alcool une solution de platobromonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^4K^2Br^2$.

A 100° le platibromonitrite se déshydrate et devient jaune vif. A plus haute température, il noircit et se décompose. Il est très soluble dans l'eau et sa solution est plus stable que celle des autres sels bromoazotés. P. A.

Sur le dosage de petites quantités d'acide borique ; F. PARMENTIER (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 41). — La plupart des eaux minérales de la région du Centre renferment de l'acide borique dont on peut déceler la présence au spectroscope. Il suffit de placer une goutte de ces eaux, rendue acide, dans la flamme d'un brûleur à gaz pour obtenir nettement les bandes caractéristiques du bore.

On peut doser cet acide borique dans ces eaux en se fondant sur ce fait que l'hélianthine virée au jaune ne subit aucune action de la part de l'acide borique, tandis que la teinture de tournesol vire en présence du même acide.

Mais il ne faut pas qu'il y ait dans la liqueur ni des acides à fonction multiple, ni des sels métalliques réagissant sur la teinture de tournesol.

On évapore les eaux au bain-marie. Le précipité retient tout l'acide borique. On le traite par l'acide chlorhydrique, on filtre, et on évapore à basse température. Le résidu solide est chauffé à 100° pour insolubiliser la silice. On reprend par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'azotate d'ammonium légèrement ammoniacal; on a séparé ainsi le fer, l'alumine, le manganèse, l'arsenic, l'acide phosphorique. La liqueur, rendue franchement acide par l'acide chlorhydrique, est partagée en deux portions. Dans l'une, on détermine l'acidité au moyen de l'hélianthine; dans l'autre, en présence du tournesol de M. de Luynes, avec une solution titrée de soude. De la différence des résultats obtenus, on déduit la quantité d'acide borique contenue dans la liqueur.

Cette méthode, appliquée aux eaux de Royat, a donné les résultats suivants :

	Acide borique anhydre par litre.
	gr
Source Eugénie	0,0038
— César	0,0034
— Saint-Victor	0,0030
— Saint-Marc	0,0018

P. A.

Action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métaux; A. JOANNIS (*C. R.* 1891, t. **112**, p. 795). — Le sodammonium et le potassammonium sont décomposés par divers métaux, en particulier par le mercure, le plomb, l'antimoine. Le sodammonium est sans action sur l'aluminium, l'argent, le zinc, le cuivre.

Action du mercure. Lorsqu'on fait tomber peu à peu une solution de sodammonium dans l'ammoniaque liquéfiée sur du mercure, il se produit l'amalgame Hg^4Na cristalisé, le composé ammonié se décomposant rapidement surtout au début. Mais cet amalgame reste inaltéré en présence d'un excès de sodammonium.

Action du plomb. Les produits sont différents, suivant qu'on opère en présence d'un excès de l'un ou de l'autre corps. Si le plomb est en excès, on constate que la liqueur, mordorée d'abord, ne tarde pas à devenir bleue au contact de la baguette métallique, puis verte. Il se dégage très peu d'hydrogène, dû à la formation d'un peu d'amidure de sodium. Une partie du plomb disparaît, il se forme une masse bleu indigo, soluble en vert bouteille dans l'ammoniaque liquéfiée. Ce corps a pour composition $Pb^2Na.2AzH^3$. A zéro, sa tension de dissociation est de $22^{cm},2$; il laisse alors une masse grise. Exposé à l'air, il s'oxyde et s'échauffe légèrement. Projeté dans l'eau, il se dissout d'abord; puis, lorsque l'oxygène dissous dans l'eau a été pris par le plomb, il ne peut plus se former d'oxyde de plomb soluble dans la soude formée, et on obtient un nuage noir de plomb. Cette étude sera poursuivie.

P. A.

Synthèse directe des alcools primaires; Paul HENRY (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 368). — Il s'agissait de prouver directement par l'expérience que les alcools dérivent de l'alcool méthylique par substitution.

A cet effet, on fait réagir les éthers méthyliques simples monochlorés sur les composés organo-zinciques.

L'oxyde de méthyle monochloré $CH^2Cl\text{-}O\text{-}CH^3$, par exemple, tombant goutte à goutte dans du zinc-éthyle fortement refroidi, réagit vivement suivant l'équation

$$2CH^2Cl\text{-}O\text{-}CH^3 + Zn(C^2H^5)^2 = ZnCl^2 + 2C^2H^5\text{-}CH^2OCH^3.$$

Le rendement est de 90 0/0. Cet *oxyde de méthyle-propyle* bout à 41°.

L'*oxyde de méthyle-butyle* primaire normal

$$CH^3\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3,$$

obtenu au moyen du zinc-propyle, est un liquide incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, bouillant à 71° (759 millim.), $D_{20} = 0{,}7593$.

L'oxyde de méthyle-éthyle monochloré $CH^2Cl\text{-}O\text{-}C^2H^5$, réagissant sur le zinc-éthyle, a fourni l'*oxyde d'éthyle-propyle* $C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$, bouillant à 63-64°, d'une densité de 0,7474 à 20°.

Le même éther chloré et le zinc-propyle ont donné l'*oxyde d'éthyle-butyle* $C^2H^5\text{-}O\text{-}(CH^2)^3\text{-}CH^3$, bouillant à 92° (753 millim.).

Les éthers chlorés ayant servi dans ces préparations ont été obtenus aisément par la méthode indiquée par M. Louis Henry, qui consiste à faire agir le gaz chlorhydrique sur l'aldéhyde méthylique en solution aqueuse à 40 0/0, en présence d'alcool méthylique ou éthylique :

$$CH^2O + C^2H^5,OH + HCl = CH^2\!<\!\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl\end{matrix} + H^2O.$$ P. A.

Données thermiques sur l'acide malique actif et les malates de potassium et de sodium; G. MASSOL (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 800).

	cal
Chaleur de dissolution de l'acide anhydre.....	— 3,31
Chaleur de neutralisation, par la 1re molécule de potasse....	+13,38
— par la 2e molécule de potasse.....	+12,85
— par la 1re molécule de soude.....	+12,40
— par la 2e molécule de soude.....	+12,48

Les sels anhydres ont été préparés par l'action de l'acide anhydre sur l'alcool sodé ou potassé, évaporation et dessiccation à 120° dans un courant d'hydrogène.

	cal
Chaleur de dissolution du malonate acide de potassium.....	— 5,78
— du malonate neutre de potassium	+1,55
— du malonate acide de sodium.....	— 1,66
— du malonate neutre de sodium.....	+1,78

Les dissolutions aqueuses, évaporées à consistance sirupeuse et saupoudrées de sel anhydre, puis abandonnées sur l'acide sulfurique, ont donné des cristaux après plusieurs mois. Le malate neutre de potassium est en fines aiguilles (système du prisme orthorhombique), le malate neutre de sodium est en longues aiguilles prismatiques répondant à la formule $C^4H^4O^3Na^2.0{,}5H^2O$. Les malates acides cristallisent assez facilement; ils renferment une molécule d'eau. Ils se déshydratent lentement à 120° et se décomposent à une température plus élevée. P. A.

Action de la phénylhydrazine sur les phénols; Alph. SEYEWETZ (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 264). — L'auteur a repris l'étude des combinaisons formées par la phénylhydrazine, entreprise par MM. Baeyer et Kochendœrfer [*Bull.* (3), t. **3**, p. 551] et par M. Fischer (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2735). Ces chimistes opéraient au sein de l'alcool absolu.

Les phénols monoatomiques ne donnent aucune combinaison.

Les phénols diatomiques se combinent souvent avec la plus grande facilité à la phénylhydrazine. On fait une dissolution *aqueuse* concentrée du phénol et on ajoute une solution de phénylhydrazine dans un peu d'eau acidulée par l'acide acétique. Après quelques minutes d'agitation, la combinaison prend naissance ; on la recueille sur un filtre, on la lave à l'eau acidulée par l'acide acétique et on fait cristalliser dans la benzine bouillante.

La *résorcine* a donné ainsi la combinaison déjà décrite par MM. Baeyer et Kochendœrfer.

L'*hydroquinone* donne un corps $C^6H^4<^{OHC^6H^5AzH\text{-}AzH^2}_{OHC^6H^5AzH\text{-}AzH^2}$ en petites plaques nacrées, blanches, fondant à 70-71°. Il s'altère un peu à l'air en jaunissant. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool, le chloroforme, l'éther, la benzine, très peu dans l'éther de pétrole. Les alcalis dédoublent à froid la combinaison ; il en est de même des acides.

Avec l'*orcine*, la réaction est, pour ainsi dire, immédiate. Les cristaux sont blancs, fondant à 61-62°. Ce corps,

$$C^6H^3<^{(OHC^6H^5AzH\text{-}AzH^2)^2}_{CH^3},$$

présente les mêmes caractères que les précédents.

La *pyrocatéchine* n'a pas donné de combinaison cristallisée.

Les phénols triatomiques se combinent plus difficilement que les phénols diatomiques.

Le *pyrogallol* ne s'est pas combiné à la phénylhydrazine.

Les combinaisons fournies par la phloroglucine ont été décrites par MM. Baeyer et Kochendœrfer.

Enfin l'*acide salicylique* donne une combinaison fondant à 122-123°. P. A.

Sur l'hygroscopicité du camphre et du thymol; G. CLAUTRIAU (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 2612). — L'auteur s'est assuré par des mesures que le thymol n'est pas hygroscopique ; quant au camphre, il l'est assez faiblement, car 42^{gr},52 de

camphre pulvérisé exposés pendant 10 jours à 10-15° dans une atmosphère saturée de vapeurs d'eau et de camphre n'ont absorbé que 22 à 32 milligrammes d'eau. Mais cette hygroscopicité, faible sous le rapport de la *grandeur*, est très sensible au point de vue de l'*intensité :* le camphre absorbe avec énergie cette petite quantité d'eau, même dans une atmosphère très peu humide. L. B.

Transformation de l'acide gallique et du tannin en acide benzoïque ; Ch.-Er. GUIGNET (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 200). — On chauffe dans un ballon muni d'un tube effilé un mélange de zinc en poudre et d'ammoniaque. Quand le dégagement d'hydrogène est bien régulier, on introduit l'acide gallique en poudre. Le liqueur ne se colore pas sensiblement, et au bout de quelques heures à 60° l'acide gallique est transformé intégralement en acide salicylique d'abord, puis en acide benzoïque.

Le même résultat s'obtient également en chauffant de l'acide gallique ou du tannin avec du zinc et de l'acide sulfurique.

P. A.

Étude des produits solides résultant de l'oxydation des huiles siccatives ; Ach. LIVACHE (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 136). — La masse solide élastique, sèche, obtenue par l'oxydation des huiles siccatives, se gonfle par un contact prolongé avec un dissolvant énergique, tel que la benzine, et le liquide se colore sensiblement. Si on vient à broyer le mélange, on voit le produit solide augmenter rapidement de transparence, se gonfler, puis se diviser en fragments d'une petitesse extrême et formant une véritable pâte. Si on ajoute un excès de dissolvant, les fragments qui semblaient s'être réunis se mettent immédiatement en suspension, et le liquide se colore en jaune. En continuant à broyer le mélange et renouvelant le dissolvant jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus, on obtient d'une part la partie insoluble transparente, gonflée, et d'autre part la partie soluble, qui colore le dissolvant. La partie insoluble, séchée, donne une masse élastique, mais très friable sous le doigt, donnant de petits fragments n'ayant pas de tendance à se réunir les uns aux autres. La partie dissoute, au contraire, donne, par évaporation du dissolvant, un résidu solide, happant au doigt et se ramollissant à très basse température.

On peut donc comparer la constitution du produit d'oxydation des huiles siccatives avec le caoutchouc. Dans l'un comme dans l'autre cas, on a des corps se gonflant dans certains liquides, pre-

nant une transparence telle qu'ils semblent peu à peu se dissoudre ; mais en réalité, sur deux principes constituants, un seul se dissout, tandis que l'autre se gonfle et se désagrège. Si on évapore le liquide, l'élément soluble forme un véritable ciment qui soude les fragments insolubles pour former une masse feutrée élastique et continue.

La connaissance de la constitution des huiles oxydées amène l'auteur à proposer des perfectionnements avantageux au mode d'emploi de ces huiles. En effet, lorsqu'on veut recouvrir une surface avec ces huiles, l'huile employée est en général déjà cuite et fort épaisse, et l'oxygène ne pénètre que fort incomplètement dans toute la masse, la surface se transformant rapidement en une pellicule imperméable. On cherche bien à remédier à cet inconvénient en ajoutant de l'essence de térébenthine ou en passant plusieurs couches très minces; mais, dans le premier procédé, le dissolvant peut s'évaporer trop vite; le second augmente la main-d'œuvre. Aujourd'hui l'industrie fournit des huiles oxydées absolument solides, obtenues en faisant couler lentement l'huile dans des toiles tendues verticalement dans des chambres chaudes. Il suffit ensuite de préparer avec ce produit solide des dissolvants appropriés, soit des pâtes analogues aux pâtes de caoutchouc, quand on prendra seulement le produit gonflé dans le dissolvant ; soit des mélanges d'une fluidité suffisante pour les applications les plus diverses, quand on mettra en suspension, dans un excès de liquide, les fragments gonflés amenés par broyage à la finesse nécessaire.

Par évaporation du dissolvant, on aura comme résidu une huile oxydée solide, parfaitement sèche dans toute sa masse, quelle qu'en soit l'épaisseur, puisque cette huile a préalablement fixé tout l'oxygène qu'elle est capable d'absorber. On pourra enfin mélanger ces pâtes avec celles qu'on connaît déjà dans l'industrie, obtenues avec le caoutchouc, la gutta-percha, etc. P. A.

Nouveau mode de dosage du phénol ; L. CARRÉ (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 139). — Le dosage du phénol, par sa transformation en tribromophénol, n'est pas à l'abri de toute critique, car il se forme en même temps d'autres dérivés de substitution.

La méthode proposée est fondée sur la transformation du phénol en acide picrique et sur la mesure de l'intensité de coloration des solutions de picrate que l'on peut produire avec cet acide picrique.

On prépare d'abord des solutions d'acide phénique renfermant

10 grammes, 5 grammes, 4 grammes, 1 gramme, 0gr,80, 0gr,60, 0gr,10 par litre.

On prélève 25 centimètres cubes de la liqueur phénolique à doser, et on la traite au bain-marie par 5 centimètres cubes d'acide nitrique, en même temps que les solutions titrées d'acide phénique. Au bout d'un même temps pour les deux solutions, on compare la coloration. Un examen préliminaire permet d'éliminer les liqueurs types dont la coloration s'écarte trop sensiblement de celle de l'échantillon.

Dans ces essais, il faut éviter des liqueurs trop concentrées.

Si la liqueur renferme des produits goudronneux, il faut chauffer assez longtemps pour les détruire ; le terme de la réaction est indiqué par la limpidité du mélange. P. A.

Nouveau procédé de dosage de l'azote nitrique et de l'azote total ; E. BOYER (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 503). — Ce procédé est fondé sur la réduction de l'azote nitrique en ammoniaque par les oxalates et le soufre, en présence de la chaux sodée. L'oxalate de calcium et la chaux sodée ne transforment en ammoniaque que les deux tiers de l'azote nitrique ; mais si l'on ajoute du soufre au mélange, la réduction est complète.

On prépare d'abord un mélange pulvérisé composé de : 1 partie de soufre, 2 parties d'oxalate de calcium, 6 parties de chaux sodée. Pour l'analyse, on incorpore 0gr,5 de nitrate à 50 grammes du mélange. On introduit dans un tube à condensation, de 55 centimètres de longueur et de 17 millimètres de diamètre, d'abord 2 grammes d'oxalate de calcium, puis 10 grammes de chaux sodée, 10 grammes du mélange réducteur, le mélange renfermant la matière, 10 grammes du mélange réducteur, 10 grammes de chaux sodée et enfin un tampon d'amiante.

On dirige l'opération comme dans un dosage d'azote par la chaux sodée, en recueillant l'ammoniaque dans un tube Will et Warrentrapp.

Cette méthode est très exacte, qu'on analyse des nitrates, des sels ammoniacaux ou des matières organiques azotées (cuir torréfié, etc.), ou des mélanges de ces substances. P. A.

Dosage de la matière grasse dans les produits du lait ; R. LEZÉ et ALLARD (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 654). — Les auteurs ont simplifié et généralisé le procédé déjà mentionné [*Bull.* (3), t. **6**, p. 608]. On mélange, dans un ballon à col gradué, une quantité connue de la matière à essayer : lait, crème, fro-

mage, avec 4 à 5 fois son volume d'acide chlorhydrique pur; on laisse réagir à température modérée pendant quelque temps, en agitant de temps à autre. La matière disparaît, et l'on a finalement un mélange qui brunit par la chaleur ; le liquide reste clair, la matière grasse s'isole; par une addition d'eau tiède, on la fait monter dans le col du ballon et on la mesure.

L'acide chlorhydrique doit être exempt de chlore. P. A.

Sur la fermentation panaire ; Léon BOUTROUX (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 203). — Il ressort de l'étude microbiologique sur le levain et les bactéries de la farine que ni le gluten ni l'amidon ne sont les matières fermentescibles de la panification; mais que la fermentation panaire consiste essentiellement en une fermentation alcoolique normale du sucre préexistant dans la farine. La levure y remplit un double rôle : elle produit un dégagement de gaz qui fait gonfler le pain, et elle empêche les bactéries de la farine et de l'eau de se développer, de faire aigrir la pâte et de dissoudre le gluten. P. A.

Sur la formation et l'oxydation des nitrites pendant la nitrification ; S. WINOGRADSKY (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 89). — Au sujet du travail de M. Müntz sur la formation des nitrates dans le sol [*Bull.* (3), t. **6**, p. 551], l'auteur rappelle ses travaux publiés aux *Annales de l'Institut Pasteur* (1890-1891), et fait connaître quelques résultats nouveaux.

De ce mémoire de microbiologie, il résulte que l'oxydation de l'acide azoteux est due, elle aussi, à des micro-organismes.

P. A.

Sur l'ozone considéré au point de vue physiologique et thérapeutique ; D. LABBÉ et **OUDIN** (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 141). — Dans ce travail de chimie physiologique, les auteurs indiquent un moyen d'ozoniser l'air qui paraît donner de l'ozone non toxique.

L'appareil se compose de deux tubes de verre concentriques. Le tube intérieur clos renferme de l'air raréfié qui agit comme corps conducteur parfait et parfaitement appliqué à la surface du diélectrique. L'autre armature du condensateur est constituée par une feuille métallique appliquée à la face intérieure du tube extérieur.

C'est dans l'espace annulaire, large de 3 à 4 millimètres, qu'éclatent les effluves qui produisent l'ozone. L'appareil étant main-

tenu vertical, la légère élévation de température produite par l'effluve suffit à assurer un courant ascendant qui va répandre l'air ozonisé dans toute la salle.

On a pu respirer sans inconvénient de l'air renfermant 11 à 12 centièmes de milligramme d'ozone par litre, ce qui, au bout d'un quart d'heure, correspond à 2 milligrammes, dose réputée dangereuse jusqu'à présent. P. A.

L'ammoniaque dans l'atmosphère et dans les pluies d'une région tropicale; V. MARCANO et **A. MÜNTZ** (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 779). — C'est à Caracas qu'étaient prélevés les échantillons. Le climat de cette ville est caractérisé par la constance de la température, l'inégale répartition des pluies, la violence et la fréquence des orages.

Les eaux pluviales y sont dix fois plus riches en nitrates et en nitrites que celles des climats tempérés.

L'ammoniaque s'élève, dans l'eau de pluie, à la proportion moyenne de $1^{mgr},55$ par litre, soit deux ou trois fois plus que dans nos régions.

Mais l'air de cette station tropicale est moitié moins riche en ammoniaque *gazeuse* que celui de l'Europe. Et cela se comprend si on réfléchit que l'abondance de l'acide nitrique doit former des *poussières cristallines* avec l'ammoniaque et empêcher celle-ci de rester à l'état gazeux, libre. P. A.

L'ammoniaque dans les eaux météoriques; Albert LÉVY (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 804). — Il résulterait des nombreuses analyses insérées aux *annuaires de l'Observatoire de Montsouris* que le poids moyen de l'ammoniaque serait de $2^{mgr},2$ par litre d'eau de pluie et que, dans diverses régions de l'Europe, on a trouvé des résultats supérieurs à ceux signalés par MM. Müntz et Marcano à Caracas (voir le mémoire précédent). P. A.

Sur une nouvelle porcelaine : porcelaine d'amiante; F. GARROS (*C. R.* 1891, t. **113**. p. 864). — L'amiante, finement pulvérisé, est mis en pâte avec de l'eau, et façonné par les procédés ordinaires, tournassage, moulage ou coulage. On sèche très lentement à l'étuve, puis on cuit en cazette, pendant dix-huit heures à 1200°. En chauffant à une température très élevée, on obtient une porcelaine d'une translucidité comparable à celle de la porcelaine ordinaire.

Cette porcelaine d'amiante, l'expérience l'a prouvé, ne se laisse

pas pénétrer sur une certaine profondeur par les microorganismes. Lorsqu'elle a servi à filtrer pendant très longtemps, il suffit, pour lui rendre son débit primitif, de la laver avec une éponge imbibée d'eau chaude. En résumé, la filtration des eaux sur cette porcelaine est au moins aussi efficace et plus rapide qu'avec la porcelaine ordinaire. P. A.

Recherches sur la digitaléine; J. HOUDAS (*C. R.* 1891, t. **113**, p. 648). — Schmiedeberg divise les principes physiologiquement actifs de la digitale en deux catégories : les digitalines solubles dans l'eau et les digitalines insolubles. Il admet l'existence de deux digitalines solubles : la première, la *digitonine*, très peu soluble dans l'alcool absolu; la seconde, la *digitaléine*, facilement soluble dans l'alcool.

Ces deux digitalines de Schmiedeberg sont formées, d'après l'auteur, pour la presque la totalité, par *un seul glucoside* pour lequel il rétablit le nom de *digitaléine* de Natinelle.

En effet, on a obtenu, par précipitation fractionnée de la solution alcoolique au moyen de l'éther, une série de précipités d'où on a retiré le même corps cristallisé, identique à celui que fournit la partie insoluble dans l'alcool absolu.

Cette digitaléine jouit de la propriété de former des combinaisons cristallisées avec les alcools de la série grasse. La solubilité des cristaux ainsi formés est en raison inverse du poids moléculaire de l'alcool employé. Les phénols donnent naissance aux mêmes phénomènes.

La combinaison cristallisée de l'alcool ordinaire et de la digitaléine hydratée perd son eau et son alcool à 110°. Elle se dissout assez lentement dans l'eau froide, très rapidement dans l'eau bouillante. Cette solution, qui a la propriété de mousser par l'agitation, abandonnée à l'évaporation, finit par se dessécher en donnant une masse vitreuse. Jusqu'ici, on n'a pu obtenir la digitaléine cristallisée dans l'eau.

Ce glucoside est très peu soluble dans l'alcool absolu, encore moins dans le chloroforme, l'éther, la ligroïne. Il dévie la lumière polarisée $[\alpha_D] = -49°,25$.

Quand on chauffe la digitaléine, elle n'éprouve pas de fusion bien nette; à 250° elle s'agglomère, se boursoufle vers 270°; à 280°, elle est complètement caramélisée.

L'air ne l'altère pas. Sa solution aqueuse peut se conserver longtemps. Elle précipite par le tannin, l'acétate de plomb ammoniacal; se dissout sans coloration dans l'acide chlorhydrique à

froid; à chaud, cette solution devient rouge violacé, avec une légère fluorescence verdâtre.

Avec l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il se produit une coloration jaunâtre à froid, qui passe au rouge, puis au noir, sous l'action de la chaleur.

L'analyse élémentaire a donné des résultats qui concordent sensiblement avec ceux de Schmiedeberg et sont exprimés par la formule $C^{31}H^{52}O^{17}$.

Par l'action très ménagée des acides dilués sur la digitaléine, on a pu la dédoubler en deux glucosides sans mise en liberté de glucose.

L'étude de ces glucosides fera l'objet d'un prochain mémoire.

P. A.

Sur un isomère du camphre; Ph. BARBIER (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 126). — On soumet à des distillations fractionnées l'essence de menthe Pouliot (*Mentha pulegium*). Les trois quarts passent entre 215 et 225°.

Finalement, on obtient entre 222 et 223° la *puléone* $C^{10}H^{16}O$.

La puléone est un liquide incolore, assez mobile, doué d'une forte odeur de menthe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, et bouillant à 222-223°.

$$D_0 = 0,9482, \qquad D_{23} = 0,9293.$$

Elle est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire, pour la raie D, est $[\alpha]_D = +25°15'$.

Les indices de réfraction, pris par rapport à deux raies de l'étain, sont :

$$n_r = 1,4833, \qquad \lambda_r = 645,$$
$$n_b = 1,4997, \qquad \lambda_b = 452,6,$$

à la température de 14°,9.

Avec l'*hydroxylamine*, on obtient la *puléonoxime* $C^{10}H^{16}AzOH$, huile colorée, très odorante, non distillable sans décomposition à la pression ordinaire, bouillant vers 170° sous 18 millimètres.

Cette oxime se dissout à une douce chaleur dans l'acide sulfurique étendu, et le liquide se trouble tout d'un coup par l'ébullition, en donnant une huile insoluble qui est l'anhydride de l'oxime $C^{10}H^{15}Az$.

Le *mélange chromique* transforme la puléone en *acide propylsuccinique*, en fines aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fondant à 89-91°.

Le *brome* attaque la puléone avec dégagement d'acide bromhydrique, sans former de produits d'addition.

Le *perchlorure de phosphore* donne de l'acide chlorhydrique et un dérivé liquide $C^{10}H^{15}Cl$, qui, maintenu longtemps à l'ébullition, perd HCl et donne un liquide qui, rectifié sur le sodium, bout à 177-179°. C'est un *cymène* $C^{10}H^{14}$ qui paraît identique à celui du camphre.

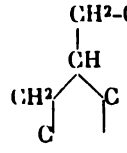
Des faits qui précèdent, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La puléone renferme le groupe fonctionnel des cétones.

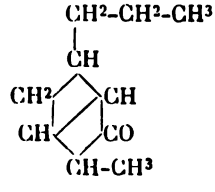
2° Elle ne renferme pas de liaisons éthyléniques, puisqu'elle ne donne pas de composés d'addition.

Ce caractère de composé relativement saturé que présente la puléone, ainsi que la facilité avec laquelle elle se transforme en cymène, indiquent une constitution cyclique analogue à celle que l'on attribue au camphre.

3° La formation de l'acide propylsuccinique démontre dans cette substance l'existence du groupement atomique



L'ensemble de toutes ces conditions est assez bien représenté par la formule



P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 12 FÉVRIER 1892.

Présidence de M. LEBEL.

Est présenté pour devenir membre :

M. BAYRAC, 3, cours de la Liberté, à Lyon, présenté par MM. CAZENEUVE et HANRIOT.

M. ROUSSEAU fait, en son nom et en celui de M. Tite, une communication sur les azotosilicates. En chauffant en tubes scellés un mélange d'azotate d'argent (1 mol.), d'eau (1 à 2 mol.) et d'un peu de marbre, ils ont obtenu un composé rouge, cristallisé en prismes, répondant à la formule $7Ag^2O.3SiO^2.Az^2O^5$, soluble dans l'acide azotique. Ce composé se détruit au rouge avec dégagement de vapeurs nitreuses, formation de silicate d'argent et d'argent métallique.

On obtient un rendement plus avantageux en ajoutant de la silice au mélange. Les iodures alcalins, mais non les chlorures, le décomposent avec formation d'iodure d'argent et des azotosilicates correspondants.

M. CAUSSE a étudié la solubilité dans les solutions d'acide phosphorique des phosphates bicalcique et tricalcique. Il a trouvé que le phosphate tricalcique est plus soluble dans ces conditions que le phosphate bicalcique. Dans l'un comme dans l'autre cas, la solubilité diminue à mesure que la quantité d'acide libre augmente.

M. HANRIOT décrit un nouveau mode de séparation du fer avec l'alumine. Une solution de chlorure ferrique, additionnée de son volume d'acide chlorhydrique (à 33 0/0), se colore fortement en jaune. Cette solution, épuisée par l'éther, lui cède tout le fer, tandis que l'alumine reste dans la solution. Dans les conditions

ordinaires de l'analyse, trois épuisements à l'éther suffisent pour que la solution aqueuse, neutralisée presque complètement, ne donne plus les réactions du fer avec le sulfocyanate ou le ferrocyanure de potassium. La présence de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique ne gêne pas pour ces dosages. Le procédé de séparation convient également pour séparer le fer du manganèse, du chrome, du nickel, du cobalt et de l'uranium; avec le zinc, une très faible quantité de ce métal se dissout dans l'éther.

On peut utiliser cette réaction dans la purification des métaux rares de ce groupe. L'auteur a constaté que les chlorures de zirconium et de glucinium peuvent être complètement privés de fer par ce procédé.

SÉANCE DU 26 FÉVRIER 1892.

Présidence de M. A. LEBEL.

Est nommé membre de la Société :

M. BAYRAC.

Sont proposés comme membres de la Société, par MM. HALLER et HANRIOT, les élèves de l'Institut chimique de Nancy dont les noms suivent :

M. BAILLY (René), 33, rue Saint-Jean, à Neufchâteau.
M. DILLON (Emile), 14, rue de Metz, à Nancy.
M. MASSON (Arthur), 25, faubourg Saint-Georges, à Nancy.
M. MICHEL (Edmond), 63, rue de la Commanderie, à Nancy.
M. NICOLAS (Xavier), 17, rue des Jardiniers, à Nancy.
M. NOEL (Henry), 1, rue des Dominicains, à Nancy.
M. RICHARD (Camille), préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy.
M. RASPILLER (Maurice), 4, rue de Bon-Secours, à Nancy.
M. ROBERT (Georges), à Sainte-Anne, par Nancy.
M. WESTERMANN (Adolphe), 13, rue des Glacis, à Nancy.

M. P. GENVRESSE, en hydrogénant l'acide glyoxylique par la poudre de zinc et l'acide acétique, a obtenu de l'acide tartrique qu'il a identifié avec l'acide racémique, par l'analyse et par la détermination de la forme cristalline du sel de calcium.

M. Haller fait, au nom de M. P.-Th. Muller, la communication suivante :

Lorsqu'on traite l'éther phtalocyanacétique $C^6H^4\begin{cases}C:C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}\\CO.O\end{cases}$ par Na^2CO^3, il s'y dissout peu à peu pour donner le sel de soude de l'acide $C^6H^4\begin{cases}CO.CH\text{-}COOC^2H^5\\COOH\end{cases}$ (CAz); on a isolé l'acide libre et son sel diargentique $C^6H^4\begin{cases}CO.CAg.COOC^2H^5\\COOAg\end{cases}$ (CAz).

L'éther phtalocyanacétique se combine aussi aux alcoolates de soude; la réaction est quantitative.

En partant du méthylate de sodium, on a isolé l'acide $C^6H^4\begin{cases}CO.CH\text{-}COOC^2H^5\\COOCH^3\end{cases}$ (CAz) bien cristallisé, et le sel monoargentique $C^6H^4\begin{cases}CO.CAg.COOC^2H^5\\COOCH^3\end{cases}$ (CAz). Le produit obtenu au moyen de l'éthylate de sodium est visqueux, incristallisable; on a analysé le sel d'argent $C^6H^4\begin{cases}CO.CAg.COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases}$ (CAz).

Le propylate de sodium normal a fourni l'acide bien cristallisé $C^6H^4\begin{cases}CO.CH.COOC^2H^5\\COOC^3H^7\end{cases}$ (CAz) et le sel d'argent $C^6H^4\begin{cases}CO.CAg\text{-}COOC^2H^5\\COOC^3H^7\end{cases}$ (CAz).

Enfin le benzylate de soude a donné l'acide

$$C^6H^4\begin{cases}CO.CH.COOC^2H^5\\COOC^7H^7\end{cases}\text{(CAz)}.$$

M. P.-Th. Muller poursuit l'étude de l'éther phtalocyanacétique, ainsi que celle des éthers succino- et isonitrosocyanacétiques.

M. Garros obtient une porcelaine d'amiante en broyant de l'amiante avec de l'eau, puis séchant et faisant cuire à 1200° la pâte ainsi obtenue. La porcelaine ainsi préparée est très poreuse et laisse filtrer de grandes quantités d'eau sur une petite surface. Cependant ces filtres arrêtent complètement les microorganismes contenus dans les liquides. Il propose d'employer ce dégourdi de porcelaine pour la préparation des vases poreux de piles.

M. Friedel présente une note de M. Istrati sur une substance cristallisée, fusible à 248°, extraite du liège. Ce corps est très soluble dans l'alcool et le chloroforme, répond à la formule $C^{12}H^{17}O$. Ce corps, actuellement à l'étude, paraît être à fonction acétonique.

M. Friedel présente une note de M. de Saporta sur les densités de solutions salines.

M. Friedel annonce avoir reproduit la percylite, oxychlorure double de plomb et de cuivre hydraté, par l'action du chlorure de cuivre sur l'hydrate de plomb dans le tube fêlé.

MM. Haller et Minguin, en traitant le camphre cyané par les chlorures diazoïques, ont obtenu les corps diazoïques, correspondant par substitution du groupe Az^2-R à un atome d'hydrogène. L'acide camphocarbonique fournit des composés analogues.

M. Lebel a cherché à faire dédoubler par les moisissures les acides mésaconique et citraconique. Le premier n'a fourni qu'une substance inactive ; au contraire, les produits de fermentation de l'acide citraconique ont présenté un fort pouvoir rotatoire. L'auteur continue ses recherches.

SÉANCE DU 2 MARS 1892.

Présidence de M. Adrian.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Bailly, Dillon, Masson, Michel, Nicolas, Noel, Richard, Raspiller, Robert, Westermann.

M. Osmond passe en revue les indications fournies par la méthode du refroidissement appliquée aux transformations moléculaires du fer et aux changements d'états du carbone dans les aciers et les fontes. Il en déduit les conséquences applicables à la théorie de la trempe et du recuit.

M. Scheurer-Kestner a étudié l'action du charbon sur le sulfate de soude à la température des fours de verriers. Il a reconnu que dans ces conditions il ne se produit pas de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, comme on l'admettait, mais un mélange de soufre, d'oxyde de carbone (25 0/0) et d'acide carbonique (75 0/0). Ce fait est en rapport avec la quantité de charbon que l'on était

obligé d'introduire dans les fours des verreries pour obtenir la décomposition du sulfate de soude.

M. Scheurer-Kestner a fait divers essais pour remplacer les appareils en platine lors de la concentration de l'acide sulfurique. Le platine n'étant attaqué que par l'acide sulfurique déjà concentré, tandis que la fonte ne l'étant guère dans ces conditions, il propose de commencer la concentration dans les appareils en platine ordinaires et de la terminer dans des cuvettes en fonte.

MM. Adrian et Bougarel proposent un nouveau procédé industriel permettant de séparer directement la baryte d'un sel de strontiane quelconque. Ce procédé est basé sur la propriété que possède le sulfate de chaux de précipiter toute la baryte d'une solution strontio-barytique avant d'agir sur les sels de strontiane. Ils se débarrassent aisément de l'excès de chaux ainsi ajoutée en faisant cristalliser à plusieurs reprises le sel de strontium.

M. Zune propose l'emploi du réfractomètre pour l'analyse des beurres. Il décrit les précautions à prendre pour reconnaître avec certitude, par ce procédé, l'addition de graisses animales ou végétales.

M. Friedel présente, de la part de M. Duvillier, un appareil séparateur destiné aux distillations fractionnées. Il se compose d'un ballon servant de récipient et terminé inférieurement par un robinet. Cette appareil, placé entre un réfrigérant de Liebig et un laveur de Durand, permet de recueillir les corps volatils tels que les amines de la série grasse sans perte appréciable.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 29. — Sur la solubilité du phosphate tricalcique et du phosphate bicalcique dans les solutions d'acide phosphorique; par **M. H. CAUSSE.**

Les travaux publiés sur les phosphates sont très nombreux; sans doute, on trouve dans les divers mémoires quelques points communs avec nos recherches, mais je ne sache pas qu'aucun travail analogue à celui qui suit ait déjà été publié.

La solubilité du phosphate tricalcique et celle du bicalcique dans l'acide phosphorique étendu a été étudiée en suivant le même procédé, qui nous a permis de déterminer la solubilité de l'oxyde

de bismuth et d'antimoine dans l'acide chlorhydrique seul ou en présence du chlorure de sodium.

On a donc préparé une série de six solutions mesurant toutes le volume de 100 centimètres cubes et contenant des proportions d'acide orthophosphorique, égales à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 grammes. Nous dirons dès maintenant que 30 grammes de PhO^4H^3 pour 100 centimètres cubes marquent la limite des expériences. Quel que soit le phosphate tricalcique ou bicalcique avec lequel on opère, dès que la solution renferme 35 0/0 d'acide phosphorique, elle laisse déposer du phosphate monocalcique insoluble dans les liqueurs concentrées; si elle en contient 40 0/0, elle s'épaissit au point de rendre toute recherche impossible; enfin, quand elle en contient 50 0/0, le tout se prend en une masse cristalline dans laquelle disparaît le liquide. Ces faits expliquent pourquoi nous n'avons pas dépassé la proportion de 30 0/0; au delà les solutions ne se trouvent plus dans les mêmes conditions et il eût été difficile d'établir une comparaison entre les résultats donnés par les deux phosphates.

Solubilité du phosphate tricalcique. — Les six solutions d'acide phosphorique sont saturées simultanément par le phosphate tricalcique ajouté par petites portions et jusqu'à refus; on laisse toutes les solutions en présence d'un excès de phosphate pendant vingt-quatre heures; on agite souvent pour favoriser la saturation, enfin on filtre et on ramène toutes les liqueurs au même volume : on dose la chaux à l'état d'oxalate, et l'acide phosphorique avec une liqueur titrée d'urane. Connaissant d'une part le poids de chaux, d'autre part celui de l'acide phosphorique, il est aisé de trouver tous les éléments nécessaires, en s'appuyant sur l'équation suivante, qui résume l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate tricalcique :

$$Ph^2O^8Ca^3 + PhO^4H^3 = 3(PhO^4HCa).$$

Le tableau suivant contient les résultats de tous ces dosages :

SOLUTIONS.	POIDS D'ACIDE employé.	PHOSPHATE dissous anhydre.	ACIDE combiné.	ACIDE libre.	PHOSPHATE monocalcique formé.
N° 1.....	5	3,85	4,95	0,05	8,05
N° 2.....	10	7,28	9,31	0,69	16,59
N° 3.....	15	9,45	10,34	4,66	19,79
N° 4.....	20	12,50	12,10	7,91	24,57
N° 5.....	25	13,79	17,65	7,35	31,44
N° 6.....	30	15,10	19,32	10,68	34,42

La comparaison des nombres contenus dans les diverses colonnes montre que le maximum de phosphate tricalcique converti en monocalcique correspond à une solution renfermant 10 0/0 d'acide phosphorique; à mesure que l'on s'éloigne, le poids de phosphate dissous, comparé à celui de l'acide mis en œuvre, diminue progressivement, tandis que la proportion d'acide libre, ou non employée, suivant une marche inverse, augmente dans les mêmes rapports.

Si l'on transforme tous ces nombres en une courbe ayant pour abscisses les poids d'acide et pour ordonnées les diverses valeurs données par l'expérience, la courbe du phosphate dissous s'éloignera régulièrement de l'axe horizontal, excepté cependant pour le n° 6; la courbe s'infléchit, se rapproche de l'axe et tend à laisser le poids de phosphate dissous constant, ce qui concorde avec ce que l'on a dit au début sur la solubilité du phosphate dans les solutions renfermant 40 et 50 0/0 d'acide. Pour le phosphate monocalcique formé, on obtient une ligne droite pour les n°s 1 et 2; ceci se conçoit, le n° 2 renfermant le double du n° 1. Mais après 2 la droite se coude vers l'axe, montrant que la quantité de phosphate ira en diminuant à mesure que l'on s'éloignera de 2. Ce qui est conforme aux données expérimentales.

Action de la chaleur. — On mesure 50 centimètres cubes de chacune des solutions que l'on verse dans des vases semblables et disposés dans une enceinte close; l'appareil étant fermé, on le plonge dans un bain d'eau bouillante et on l'y maintient pendant une heure. On laisse ensuite refroidir et, à l'ouverture du vase, on observe que les n°s 1, 2, 3, 4 n'ont pas donné de précipité, mais seulement un léger trouble qui disparaît par refroidissement; les n°s 5 et 6 ont abandonné un dépôt cristallin de phosphate bicalcique.

Ces dépôts sont séparés par le filtre, et on détermine la quantité de chaux et d'acide phosphorique disparue sous forme de phosphate bicalcique.

Avec ces données on a dressé le tableau suivant :

Solutions.	Poids du phosphate bicalcique précipité.	Poids du phosphate monocalcique décomposé.
N° 1	0	0
N° 2	0	0
N° 3	0	0
N° 4	0	0
N° 5	2,294	5,185
N° 6	3,264	5,538

Les résultats obtenus diffèrent de ceux que l'on présumait; il semble, en effet, que les nos 1 et 2, qui contiennent des solutions neutres, doivent être dissociés de préférence aux nos 5 et 6 qui renferment de l'acide libre. Ils s'expliquent si l'on remarque que dans les nos 1, 2, 3 et 4 la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide libre avec l'eau ne saurait compenser le travail qu'exige le dédoublement du phosphate monocalcique en phosphate bicalcique et acide phosphorique; mais lorsque la proportion d'acide libre est suffisante, ce qui a lieu avec les nos 5 et 6, la décomposition s'accomplit et la quantité de phosphate bicalcique qui se dépose croît à mesure que le poids d'acide libre augmente.

Solubilité du phosphate bicalcique. — Avec du phosphate bicalcique répondant à la formule ($PhO^4CaH + H^2O$) on a saturé une série de six solutions semblables aux précédentes; sur chacune de ces solutions on a répété les dosages de chaux et d'acide phosphorique, en se plaçant dans des conditions identiques.

Le tableau ci-après indique les résultats obtenus :

SOLUTIONS.	POIDS D'ACIDE employé.	PHOSPHATE bicalcique anhydre dissous.	ACIDE combiné.	ACIDE libre.	PHOSPHATE monocalcique formé.
N° 1.....	5	4,30	3,101	2,899	7,40
N° 2.....	10	7,15	5,155	5,845	12,30
N° 3.....	15	9,30	6,706	8,290	16,00
N° 4.....	20	11,86	8,552	11,450	20,40
N° 5.....	25	13,40	9,662	15,338	23,00
N° 6.....	30	15,10	10,888	19,112	26,00

La comparaison de ces nombres avec ceux qu'a donnés le phosphate tricalcique montre que la solubilité du bicalcique est plus faible. Comme pour le phosphate tricalcique, cette solubilité est d'autant plus grande que la solution contient moins d'acide phosphorique libre. Tandis qu'avec le tricalcique le maximum de phosphate dissous, et partant le maximum de phosphate monocalcique formé, a été obtenu avec les solutions à 10 0/0, ici, il est atteint lorsque la liqueur en renferme seulement 5 0/0. Au delà elle décroît; par contre le poids d'acide libre reste toujours supérieur.

Action de la chaleur. — On chauffe à 100° pendant une heure toutes les solutions prises sous le même volume de 50 centimètres cubes, on laisse refroidir et, à l'ouverture du vase, on constate qu'elles ont donné un dépôt cristallin de phosphate bicalcique; ces

dépôts sont séparés par le filtre, et dans les liqueurs on dose l'acide phosphorique et la chaux. Nous avons ainsi pour le phosphate précipité les diverses valeurs suivantes :

Solutions.	Phosphate bicalcique précipité.	Phosphate monocalcique décomposé.
N° 1.....	0,960	1,658
N° 2.....	1,30	2,246
N° 3.....	1,40	2,419
N° 4.....	1,60	2,764
N° 5.....	1,90	3,260
N° 6.....	2,30	3,974

La quantité de phosphate monocalcique décomposé va en croissant du n° 1 au n° 6 ; elle est cependant inférieure à celle qu'avaient donnée les solutions de tricalcique : mais il convient de remarquer que ces mêmes solutions contenaient sous le même volume une plus grande quantité de phosphate monocalcique, et, toute proportion gardée, le phénomène est identique dans les deux cas.

Il ressort des recherches que nous venons de mentionner que le phosphate tricalcique se dissout dans les solutions d'acide phosphorique en quantité bien plus grande que le phosphate bicalcique. La cause de cette différence semble résider dans un équilibre qui s'établit entre trois facteurs, l'eau, l'acide phosphorique et le phosphate monocalcique, et il semble que ce soit l'eau qui joue le rôle principal; elle partage son action entre le phosphate monocalcique et l'acide phosphorique, et tout dépend ensuite de la proportion des deux composés.

En effet, la quantité maximum de phosphate dissous correspond à une solution renfermant 10 0/0 d'acide dissous ; mais quand on opère avec des solutions mesurant toutes le même volume, et contenant des quantités croissantes d'acide, on diminue à la fois et la quantité d'eau disponible pour la dissolution du phosphate monocalcique, et la solubilité du phosphate employé, comme le montrent les tableaux dressés pour les deux phosphates.

Lorsque les solutions contiennent peu d'acide libre, l'action de la chaleur est insensible sur elles. En effet, la chaleur de combinaison de la quantité d'acide qu'elles renferment ne peut pas compenser celle que nécessite le dédoublement du phosphate monocalcique; mais si la proportion d'acide est suffisante, la réaction s'établit et se poursuit jusqu'à la formation d'un équilibre entre l'eau et l'acide phosphorique, stable à la température de l'expérience.

N° 39. — Sur les combinaisons cyanogénées du magnésium; par M. Raoul VARET.

La magnésie se dissout dans l'acide cyanhydrique, mais dès que l'on veut évaporer la liqueur, de l'acide cyanhydrique se dégage et la plus grande partie de la magnésie reste inaltérée comme résidu. On constate aussi la formation des produits de décomposition des cyanures par l'eau, en faibles proportions, variables avec les conditions de l'expérience, principalement avec la température à laquelle l'évaporation a été faite; aussi on ne connait, comme combinaisons cyanogénées du magnésium, que celles qui résultent de l'union de ce métal avec des radicaux complexes, comme le ferro- et le ferricyanogène, le platinocyanogène, etc., etc. J'ai pensé qu'il n'était pas sans intérêt de rechercher s'il n'existait pas des combinaisons stables du cyanure de magnésium avec d'autres sels, combinaisons analogues aux bromocyanures et aux iodocyanures, dérivés du cyanure de mercure, que j'ai décrits dans de précédentes communications.

Ces composés ne contiennent pas de radicaux complexes isolables. M. Berthelot a, en effet, montré que, contrairement à ce qui arrive pour le cyanure d'argent, on ne peut isoler l'acide mercurocyanhydrique, quoique la chaleur de formation du cyanure double de mercure et de potassium soit considérable.

I. *Iodocyanure de magnésium et de mercure.* — Dans une solution concentrée de cyanure de mercure, maintenue à une température de 60° à 70°, on projette de l'iodure de magnésium par petite quantité (15 gr. de MgI^2 pour 25 gr. de $HgCy^2$). Dans la liqueur ainsi obtenue, on dissout une nouvelle quantité de cyanure mercurique que l'on additionne, comme précédemment, d'iodure de magnésium. Le liquide, filtré et évaporé doucement au bain-marie, laisse déposer, par refroidissement, de grandes lamelles transparentes, légèrement jaunâtres, qui, séchées entre des doubles de papier, répondent à la formule

$$Mg.Cy^2.HgCy^2.HgI^2.8H^2O.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Mg	2.62	2.59
Cy	11.16	11.23
Hg	43.25	43.20
I	27.50	27.43
H^2O	»	15.55

Il y a eu double décomposition entre une molécule de MgI^2 et

une molécule de $HgCy^2$; les produits de cette double décomposition se sont unis avec une molécule de $HgCy^2$ pour donner le corps

$$MgCy^2.HgCy^2.HgI^2.8H^2O.$$

En effet, lorsque l'on chauffe ce sel avec précaution, il dégage de l'acide cyanhydrique, de l'eau, et il se colore en jaune ; il fournit en même temps un sublimé d'iodure mercurique.

Si l'on élève la température, il y a fusion du sel, sublimation abondante d'iodure mercurique et de mercure, puis dégagement de cyanogène et formation, sur les parois du tube, de proto-iodure de mercure.

Le dégagement abondant d'acide cyanhydrique et la formation d'iodure mercurique, bien avant la température à laquelle le sel triple est décomposé avec formation de mercure et de cyanogène, montrent que l'on a un composé plus complexe que celui qui résulterait simplement de l'union de $2HgCy^2$ avec MgI^2.

Les faits qui suivent montrent aussi la présence du cyanure de magnésium et celle de l'iodure mercurique dans cette combinaison.

Quand on porte à l'ébullition une solution d'iodocyanure, additionnée de picrate d'ammoniaque, il y a production d'une belle coloration rouge, due à la formation d'isopurpurate d'ammoniaque, ce qui indique que tout le cyanogène n'est pas combiné au mercure. J'ai, en effet, montré précédemment que, contrairement à ce qui arrive avec les cyanures de potassium, de zinc, etc., le cyanure de mercure n'engendrait pas d'isopurpurates dans ces conditions.

De même, lorsqu'on traite l'iodocyanure de magnésium et de mercure par une solution de sulfate de cuivre, il y a précipitation de HgI^2 et de $CuCy^2$; ce dernier se décompose en Cu^2Cy^2 et en Cy^2. Cette réaction n'aurait pas lieu si tout le cyanogène était combiné au mercure, le cyanure de mercure ne faisant pas la double décomposition avec les sels oxygénés de cuivre.

II. *Bromocyanure de magnésium et de mercure.* — Dans une solution saturée de cyanure de mercure, maintenue à une température de 50°, on verse goutte à goutte une solution concentrée de bromure de magnésium. On ajoute ainsi 15 grammes de $MgBr^2$ pour 25 grammes de $HgCy^2$. La liqueur, filtrée et évaporée doucement au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, laisse déposer des lamelles blanches nacrées, soyeuses, qui, séchées entre des doubles de papier, répondent à la formule

$$MgCy^2.HgCy^2.HgBr^2.8H^2O \quad \text{ou} \quad 2HgCy^2.MgBr^2.8H^2O.$$

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Mg	2.81	2.88
Cy	11.72	12.50
Hg	47.88	48.07
Br	19.27	19.23
H^2O	»	17.30

C'est un corps hygroscopique très soluble dans l'eau, altérable à l'air. Je n'ai pu établir nettement la constitution de ce corps.

En résumé, on voit que l'action de l'iodure de magnésium sur le cyanure de mercure fournit une combinaison de cyanure de magnésium avec l'iodocyanure de mercure; l'action du bromure de magnésium sur le cyanure de mercure fournit une combinaison du même ordre, mais il est moins facile d'y constater nettement la présence du cyanure de magnésium.

N° 31. — Action des métaux sur les sels dissous dans les liquides organiques; par **M. Raoul VARET.**

M. Friedel, en étudiant les liquides rouges qui prennent naissance lorsque l'on fait agir le chlorure d'aluminium sur la benzine en présence de gaz acide chlorhydrique, a constaté que ces produits ne se formaient pas quand on évitait toute trace d'eau. Cette observation m'a donné l'idée d'étudier comparativement l'action des métaux sur les sels dissous dans l'eau et dans divers liquides organiques, afin de déterminer le rôle, dans ces réactions, de l'eau et des combinaisons moléculaires qui peuvent se former par suite de l'union de certains des produits en présence.

I. *Action de l'aluminium sur le cyanure de mercure dissous dans l'eau.* — Il y a déplacement du mercure par l'aluminium et formation de cyanure d'aluminium, que l'eau décompose en alumine et acide cyanhydrique; en même temps, il se produit de l'amalgame d'aluminium, qui, en agissant sur l'eau, engendre de l'alumine et dégage de l'hydrogène. Nous pouvons ainsi formuler ces réactions :

$$3HgCy^2 + 2Al^2 = Al^2Cy^6 + Hg^3Al^2,$$

$$Al^2Cy^6 + Hg^3Al^2 + 6H^2O = 2Al^2O^3 + 6HCy + 3Hg + 6H.$$

II. *Action de l'aluminium sur le cyanure de mercure dissous dans l'alcool absolu ammoniacal.* — L'alcool absolu ne dissout pas le cyanure de mercure; l'alcool absolu ammoniacal le dissout, au contraire, en très grande quantité. Une telle solution est additionnée d'un excès d'aluminium en petits morceaux et abandonnée

dans un endroit froid, à l'abri de toute trace d'eau. Quand la réaction est terminée, on filtre, en opérant sous une cloche contenant de la chaux sodée afin d'éviter l'accès de l'humidité, puis on concentre sur un mélange de potasse et de chaux vive. Au bout de plusieurs jours, il se forme à la surface de la liqueur une nappe cristalline assez épaisse, molle et transparente : c'est un cyanure double de mercure et d'aluminium, combiné à l'alcool et à l'ammoniaque. Ce corps est tellement altérable qu'il ne m'a pas été possible de fixer sa composition; c'est du reste le premier exemple d'une combinaison cyanogénée de l'aluminium ne renfermant pas un radical complexe comme le ferrocyanogène.

Dans le cas que nous venons d'envisager, la substitution de l'aluminium au mercure n'est jamais complète : c'est la formation d'une combinaison moléculaire, résultant de l'union du cyanure d'aluminium formé avec le cyanure de mercure non attaqué, l'ammoniaque et l'alcool, qui intervient ici pour entraver la réaction.

III. *Aluminium et cyanure de mercure dissous dans la pyridine.* — Il n'y a pas déplacement du mercure par l'aluminium, si la pyridine est parfaitement anhydre; mais si l'on ajoute une petite quantité d'eau, la réaction se produit comme dans le cas d'une solution aqueuse. Elle s'arrête quand toute l'eau a disparu, par suite de son action sur le cyanure et l'amalgame d'aluminium.

IV. *Nickel et bichlorure de mercure dissous dans l'eau.* — On constate principalement la formation de calomel ; il y a aussi substitution du nickel au mercure, mais en petite quantité, surtout les premiers jours de l'expérience. Quand on opère dans un vase ouvert, on observe la formation d'oxyde de nickel; on évite cette oxydation en employant de l'eau bouillie et en scellant le tube.

V. *Nickel et bichlorure de mercure dissous dans la pyridine.* — A froid, rien; à chaud, substitution du nickel au mercure.

VI. *Fer et bichlorure de mercure dissous dans la pyridine.* — A froid et à chaud, rien.

Si l'on ajoute de l'eau, il y a déplacement immédiat, en chauffant légèrement. Il y a aussi formation de calomel et oxydation du fer.

En résumé, on voit que certains métaux, capables d'en précipiter d'autres de leurs sels dissous dans l'eau, perdent cette propriété quand, à l'eau, on substitue comme dissolvant certains liquides organiques; cette différence d'action est due tantôt à l'eau,

tantôt à la formation de combinaisons moléculaires engendrées par l'union des produits en présence.

N° 32. — Étude des chromates d'ammoniaque pour obtenir le protoxyde d'ammoniaque (ou trihydrazine, etc.) H^4AzO; par **M. E. MAUMENÉ.**

Pyrolyse du chromate neutre. — Vauquelin avait préparé ce sel et lui avait reconnu la propriété de se « décomposer facilement par la chaleur, même dans l'eau ; il s'en sépare des flocons bruns qui sont de l'oxyde de chrome et qui deviennent verts par la calcination ». L'habile auteur de la découverte du chrome avait sans doute aussi reconnu la nécessité de produire ce sel à froid, car il donne pour le préparer : « Saturer l'acide chromique par l'ammoniaque et abandonner la liqueur à l'évaporation spontanée; il se forme hors du liquide un sel grimpant composé de houppes d'un beau jaune; quelquefois des plaques nacrées. »

Depuis Vauquelin le chromate neutre a été l'objet d'une étude par Mohr. Ce chimiste a entrevu la décomposition facile du sel dans une condition particulière, l'ébullition avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Mohr a cru ce chlorhydrate nécessaire, et devoir considérer le chromate neutre comme un composé de bichromate et d'ammoniaque. Richter a refusé cette conclusion ; pour lui, le chromate neutre perd de l'ammoniaque sans aucune influence du chlorhydrate ; il éprouve une décomposition (dissociation) comme un grand nombre de sels ammoniacaux, d'ailleurs il est neutre à la phénolphtaléine.

Richter a vu juste. La décomposition du chromate neutre est assez facile pour se produire même à froid. Une solution concentrée d'acide chromique ou de bichromate saturée par l'ammoniaque, même en léger excès, présente les faits suivants.

Exposée, comme le faisait Vauquelin, à l'évaporation spontanée dans un cristallisoir, en une couche peu épaisse, elle offre bien la formation *hors du liquide* de houppes d'un beau jaune absolument semblable à celui du chromate neutre de potasse. Une baguette laissée dans le liquide et appuyée d'un bout sur le bord du cristallisoir présente bientôt une houppe volumineuse, en *tête de loup*, d'un jaune pâle tant que l'atmosphère du cristallisoir est assez chargée d'ammoniaque pour entretenir sa neutralité. Le sel grimpe aux bords et forme un bourrelet très régulier de cristaux lamelleux nacrés, mais ces cristaux passent bientôt au jaune rouge du bichromate. En deux ou trois jours, ils arrivent à donner de 59 à 60 centièmes de Cr^2O^3. Le bichromate pur en donne 60. Les

houppes formées sur la baguette présentent la même décomposition, mais un peu plus tard, quand la solution ne leur fournit plus l'ammoniaque protectrice; et cette solution elle-même, où l'on ne voit se produire aucun cristal jaune pâle, en vient à la longue, après une perte suffisante d'ammoniaque, à donner uniquement des cristaux rouges de bichromate.

Ainsi, même à froid, le bichromate est produit par une décomposition complète du chromate neutre, ou la perte de la moitié de son ammoniaque.

On peut cependant obtenir du chromate neutre en cristaux en plaçant une solution faiblement sursaturée d'ammoniaque sous une cloche à côté d'une masse convenable de chaux vive. Les cristaux doivent être renfermés de suite dans des tubes scellés; pour faire leur analyse, on pèse une quantité dont on opère immédiatement la dissolution, etc. On les trouve exactement composés de

$$(CrO^3.H^3Az)^9(HO)\ 67.3 \times 1/7 = 9.61$$

ou pour plus de simplicité

$$CrO^3H^3Az(HO)\ 1.07.$$

Si l'on ne tient pas à mesurer exactement l'eau, on assemble une certaine quantité de cristaux en houppes dans la plus petite quantité d'eau mère, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. Après une ou deux heures, on décante l'eau, on exprime le plus *possible* dans du papier buvard; puis on fait dissoudre le sel *presque* isolé dans l'eau pure et on dose CrO^3 et H^3Az.

On trouve toujours un peu moins de $1H^3Az$.

$$CrO^3 = 50.3 \text{ qui } \times 1/3 = 16.77.$$

L'analyse donne des nombres exactement conformes à cette proportion.

Reste à examiner un point essentiel.

D'où vient l'oxyde brun de chrome formé par le chromate neutre pendant l'évaporation de l'eau, comme l'a très bien observé Vauquelin ?

L'évaporation donne un premier résultat facile à comprendre d'après ce qui précède. L'ammoniaque se dégage; mais on peut assister à une longue évaporation sans voir la moindre trace du précipité brun, si le liquide est tenu soigneusement à l'abri de toute surchauffe, c'est-à-dire de l'accident trop commun de l'élévation des bords secs de la capsule à une température plus ou moins élevée au-dessus de celle du liquide le plus concentré. Celui-ci

bouillant à 110° par exemple, le bain-marie, s'il est plus étroit que la capsule, expose la partie débordante aux gaz de la flamme et par suite à 150, 200, 300° et même plus.

Il convenait donc de s'assurer d'abord de la température précise à laquelle le bichromate en cristaux subit une modification.

Un ou deux grammes de ces cristaux, *anhydres* comme on le sait(1), ont été pulvérisés finement et chauffés avec les précautions connues dans un bain de paraffine. Jusqu'à 204° le bichromate ne change aucunement de couleur ; mais à cette température il devient brun de la couleur connue pour l'oxyde CrO^2 ou 0,5 (CrO^3CrO).

En quoi consiste l'altération ?

L'acide $CrO^3 = 50,3$; $H^3Az = 17$.

(M)
$$n = \frac{50.3}{17.0} \quad \begin{matrix} 0.7 \times 2 = 1.4 \\ 16.3 \times 3 = 48.9 \\ \hline 17.0 \qquad 50.3 \end{matrix}$$

$$CrO^3 + 2H^3Az = \begin{matrix} 2H^2Az + 2HO + CrO & (a') \\ 2H^3AzO + CrO & (a) \end{matrix}$$

Cette première action peut donner le second membre (*a*) dès que la température est suffisante, 204° à très peu près. En effet, on n'observe pas de dégagement d'eau.

Mais si l'on ne prend pas les plus grandes précautions, afin d'éviter la surchauffe des parties extérieures à 220-225°, une explosion se produit et donne le second membre (*a'*), c'est-à-dire de la bihydrazine H^2Az et de l'eau.

Les deux seconds membres sont d'ailleurs modifiés par l'acide CrO^3 resté libre.

Pour (*a*), il reste 3 CrO^3, l'action normale étant produite par 2 H^3Az; par conséquent on a dans une seconde phase

$$2H^3AzO + CrO + 3CrO^3 = 2(CrO^3.H^3AzO) + CrO.CrO^3. \qquad (b)$$

Pour (*a'*), les 3 CrO^3 donnent la seconde phase

$$2H^2Az + CrO + 3CrO^3 = 2(CrO^3H^2Az) + CrO.CrO^3. \qquad (b')$$

Il se produit donc en somme du chromate d'H^3AzO et du chromate d'H^2Az. Ces deux actions sont produites pour 7/170 seulement.

(1) On le sait, mais il n'est pas sans intérêt de faire remarquer l'absence de l'eau quand on affirme dans les livres les plus récents la présence, nécessaire, dans tous les sels d'ammoniaque à acides oxygénés.

Voyons celles des 163/170 de la masse active.

$$CrO^3 + 3H^3Az = 3H^2Az + 3HO + Cr, \qquad (c)$$

et il reste $5CrO^3$ libres.

Presque instantanément on a :

$$3H^2Az + Cr + 5CrO^3 = 3(CrO^3.H^2Az) + Cr.(CrO^3)^2 (= 3CrO^2). \qquad (c')$$

Si le chromate CrO^3H^2Az pouvait subsister à la température augmentée $220 + x$, x étant l'augmentation due aux combinaisons CrO^3 et H^2Az, on aurait deux produits très nets, du chromate $CrO^3.H^2Az$ et de l'oxyde brun $CrO^3.CrO$.

Mais à la température 220 ou 225°, même, le chromate CrO^3H^2Az est détruit

(M)
$$n = \frac{50.3}{16.0}\,13.7 \times 3 = 41.1 \qquad (d)$$

$$\frac{2.3 \times 4}{16.0} = \frac{9.2}{50.3} \qquad (d')$$

$$CrO^3 + 3H^2Az = 3HAz + 3HO + Cr,$$

les 2 CrO^3 libres produisent :

$$3Az + 3HO + Cr^3O^3$$

en somme :

$$3CrO^3H^2Az = 6.HO + 3CrO + 3Az \qquad (d)$$

$$CrO^3 + 4H^2Az = 3HAz + 3HO + H^2Az + Cr,$$

les 3 CrO^3 libres produisent :

$$= 4Az + 5HO + Cr^4O^4$$

$$= 4Az + 8HO + 4CrO \qquad (d')$$

en somme :

$$4CrO^3H^2Az.$$

Cette action est explosive; elle lance CrO vivement au travers de l'air et ce corps se brûle plus ou moins complètement en Cr^2O^3.

Une première conséquence de ces faits c'est l'impossibilité de la production de l'oxyde CrO^2 pendant l'évaporation réelle et simple de la dissolution.

Une seconde conséquence est la production des 3 corps

$$H^3AzO, \quad H^2Az \quad \text{et} \quad HAz.$$

La stabilité de H^2Az (que j'avais signalée dès 1870, et qui est due à la précision du rapport 1 : 7 entre $H^2 = 2$ et $Az = 14$) entraine

celle du sulfate, qui résiste non seulement à 250°, mais *presque au rouge sombre* en perdant un peu de S comme la théorie générale l'explique.

Il est difficile de bien établir ces diverses actions.

Si l'on mêle le bichromate avec au moins 5 fois son poids de sable, on peut se rendre maître de l'action ; cependant, si le sel n'est pas en poussière impalpable (atomique, peut-on dire), à 226°, les plus gros grains *font feu* sans étendre leur action. Le sel pur, non mêlé de sable, produit (avec 10 ou 12 grammes seulement) une explosion capable de projeter presque toute la masse à 2 ou 3 mètres; l'oxyde CrO^2 brûle et la poussière forme des agglomérations d'oxyde brun et d'oxyde vert, d'un aspect très analogue à celui des thés mélangés.

Il faut ici faire une remarque intéressante par l'explication très nette qu'elle donne des différences analytiques, restées jusqu'ici difficiles à comprendre. La formule CrO^2 peut être envisagée comme résultant de :

1° $$CrO.CrO^3 = 2CrO^2,$$

2° $$Cr^2O^3.CrO^3 = 3CrO^2.$$

Cette deuxième formule revient à la première si l'on admet $Cr^2O^3 = 0{,}5[(CrO)^3.CrO^3]$. En effet, elle devient

$$2(Cr^2O^3.CrO^3) = [(CrO)^3.CrO^3][CrO^3]^2 = (CrO)^3(CrO^3)^3 = 3(CrO.CrO^3).$$

Ce sont là des jeux de formules empiriques; je les cite seulement pour les comparer aux formules vraies. Celles-ci, données par la théorie générale, sont :

$(CrO)50.3(CrO^3)34.3 \times 9/7 = 44.1$ ou $CrO(CrO^3)0.877$

$(CrO)50.3(CrO^3)34.3 \times 19/13 = 50.103$ ou $CrO(CrO^3)1.0634$

$(CrO)50.3(CrO^3)34.3 \times 5/3 = 57.1$ ou $CrO(CrO^3)1.135$

et il est facile de reconnaître que l'analyse donne tantôt l'une, tantôt l'autre de ces formules. Et c'est le cas pour toutes les combinaisons de la chimie entière.

Ces *divers oxydes bruns* sont solubles dans l'acide chromique et dans les bichromates alcalins ; ils donnent à ces corps une coloration brune plus ou moins intense et peuvent en être séparés par l'action d'une plus ou moins grande quantité d'eau ; je n'insiste pas.

J'ai cru me rendre maître de la pyrolyse du chromate d'ammoniaque en unissant ce chromate neutre au chromate neutre de potasse.

Ce chromate double a été l'objet d'une étude par notre confrère Etard. Suivant lui, nous pourrions obtenir ce sel en mêlant des dissolutions chaudes de chromate neutre de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque. On aurait :

$$2CrO^3.KO + HCl.H^3Az = KCl + (CrO^3.KO)(CrO^3H^3AzHO).$$

L'inspection seule de cette formule m'a fait prévoir un insuccès, et l'insuccès a été complet. Dans un instant je vais dire pourquoi.

Mais Etard a conseillé comme deuxième méthode, le mélange du bichromate de potasse avec l'ammoniaque.

Averti par mes essais de la première méthode, de l'extrême solubilité du chromate double, j'ai fait tomber dans de l'ammoniaque concentrée $(H^3Az)(HO)^2$ du bichromate en poudre fine. Ce sel entre promptement en dissolution et forme une dissolution jaune pâle, sirupeuse au degré le plus épais. Dans un air presque sec, ce sirop est déliquescent, augmente de poids et ne fournit pas trace de cristaux. Pour en obtenir, il faut, non pas une évaporation dans l'air où la moitié de l'ammoniaque se répandrait, mais dans une atmosphère confinée, c'est-à-dire sous une cloche, à côté d'une masse convenable de chaux vive. Alors on produit des cristaux du beau jaune pâle des chromates neutres (1). Ces cristaux sont très déliquescents.

On peut comprendre maintenant l'insuccès de la première méthode, même avec un excès de $HCl.H^3Az$, je n'ai pas obtenu le chromate double que je désirais.

J'ai soumis le sel obtenu sous la cloche, par la chaux, à la pyrolyse.

Il devient brun à 240-243°; il contient alors du chromate d'H^3AzO. Si l'on maintient soigneusement la température à 238-240°, on peut ne pas avoir d'autre produit sensible. Si l'on monte à 300, 400°, etc., on voit paraître de l'oxyde vert et de l'eau. Vers 270°, cet effet m'a paru se produire.

J'espère continuer ces études et en obtenir une marche simple pour préparer spécialement H^3Az.

(1) Sous la cloche, avec de l'acide sulfurique au lieu de chaux, on obtient des cristaux jaune pâle, mais sans pouvoir éviter l'absorption continuelle de l'ammoniaque et la formation de cristaux rouges sans cesse plus nombreux.

N° 33. — Sur le métaphényltoluène; par M. G. PERRIER.

La théorie prévoit trois phényltoluènes isomères; deux seulement étaient connus jusqu'à présent : le composé ortho, obtenu par M. Barbier (1) qui a étudié surtout sa décomposition pyrogénée, et le composé para, dont Carnelley et Thomson (2) ont fait connaître un certain nombre de dérivés.

Je me suis proposé de compléter cette étude en préparant le composé méta. J'ai fait réagir pour cela, suivant la méthode de Fittig, le métabromotoluène sur le bromure de phényle en présence d'un excès de sodium.

La préparation préalable du métabromotoluène rend l'application de cette méthode particulièrement pénible.

Métabromotoluène. — Le métabromotoluène a été obtenu par la méthode de Wroblewski (3).

Obligé de préparer des quantités assez notables de ce produit, j'ai apporté à cette méthode quelques modifications pratiques, qui m'ont permis d'obtenir un rendement régulier de 85 0/0.

La matière première est la paratoluidine, qu'on transforme successivement en métabromoacétoparatoluidine, métabromoparatoluidine, et enfin en dérivé diazoïque, qui par décomposition donne le métabromotoluène.

Les meilleurs rendements pour la préparation du diazoïque s'obtiennent avec les proportions suivantes :

Métabromoparatoluidine	50gr
Nitrite de sodium	45
Acide sulfurique	72

La base et l'acide sulfurique sont dissous séparément dans 200 centimètres cubes d'alcool à 95° et mélangés ensuite. A cette solution refroidie on ajoute peu à peu le nitrite de sodium dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. La réaction étant terminée, le liquide est séparé à la trompe du sulfate de sodium formé, puis décomposé par la chaleur. On distille l'alcool au bain-marie, il entraîne le métabromotoluène. L'addition d'eau à la solution alcoolique sépare un liquide jaunâtre qui, séché sur du chlorure de calcium et distillé, constitue le métabromotoluène bouillant à 184°.

Métaphényltoluène. — Pour préparer cet hydrocarbure, on fait

(1) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, mai 1876.
(2) *Journal of the chemical Society*, t. **37**, p. 106.
(3) *Justus Liebig's Annalen*, t. **168**, p. 153.

agir un excès de sodium sur un mélange à molécules égales de métabromotoluène et de bromure de phényle, dissous dans l'éther anhydre et chauffé au réfrigérant ascendant entre 40 et 50°, pendant cent cinq heures environ. On ajoute en plusieurs fois le sodium coupé en tranches minces et on enlève de temps en temps le bromure de sodium formé. La réaction terminée, on chasse l'éther au bain-marie et on soumet le liquide restant à une première distillation. La majeure partie du liquide passe de 245 à 275°; elle est constituée par du diphényle et le nouvel hydrocarbure. Au-dessus de 275° on recueille encore du nouvel hydrocarbure mélangé à d'autres produits, parmi lesquels se trouve le métaditolyle que j'ai isolé.

Le mélange des deux hydrocarbures passant de 245 à 275° est d'abord refroidi au moyen de glace et de sel; la plus grande partie du diphényle cristallise et peut être séparée par filtration à la trompe. Le liquide filtré est alors distillé et le produit passant de 260 à 275°, refroidi de nouveau au moyen de chlorure de méthyle. On répète plusieurs fois la même opération jusqu'à ce que le point d'ébullition soit constant et que le produit distillé ne donne plus de combinaison avec le réactif de Fritsche.

Par une dernière distillation sur du sodium, on obtient un liquide incolore, d'odeur aromatique, bouillant à 270° et ne se solidifiant pas à — 23°.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée	0,172
Acide carbonique	0,585
Eau	0,114

Ce qui fait en centièmes :

		Calculé pour $C^{13}H^{12}$.
Carbone	92.75	92.85
Hydrogène	7.32	7.14

La densité de vapeur, prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur de mercure, a été trouvée égale à 5,7; la densité théorique est 5,8. Ce corps est donc bien le métaphényltoluène.

Cet hydrocarbure, oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, ne donne que de l'acide isophtalique. Mais, oxydé avec ménagement par l'acide azotique dilué ($d = 1,14$), il se transforme en acide métadiphénylcarbonique.

A cet effet, on chauffe pendant cent quarante heures environ le mélange suivant :

Hydrocarbure	10gr.
Acide azotique ($d = 1,14$)	200

Le mélange d'acide formé et d'hydrocarbure non attaqué est traité par la soude, de façon à séparer l'acide. Le sel de sodium ne pouvant pas être suffisamment purifié est transformé en sel de magnésium, que l'on traite par l'acide sulfurique afin de mettre l'acide organique en liberté. Ce dernier, dissous dans l'alcool, y cristallise en lamelles nacrées et peut être ainsi complètement purifié.

L'analyse du sel d'argent de cet acide a donné les résultats suivants :

	gr.
Sel d'argent	0,0382
Argent	0,0135

Ce qui fait :

		Calculé pour $C^{18}H^{9}O^{2}Ag$.
Ag 0/0	35.34	35.40

Cet acide fond à 159° ; il est assez soluble dans l'eau. Par ses propriétés il est identique à celui qu'ont obtenu Schmidt et Schultz, en oxydant l'isodiphénylbenzol, Barth et Schrœder, en fondant une partie d'acide benzoïque avec six de potasse. Mais les méthodes indiquées par ces auteurs ne sont pas aussi simples que l'oxydation directe de l'hydrocarbure correspondant, indiquée ci-dessus et par conséquent n'offrent pas la même garantie pour la détermination de la formule.

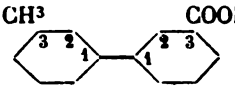
Métaditolyle. — Ce corps a été préparé par Schultz et étudié par Stolle (1), qui l'a obtenu au moyen de l'orthotolidine.

Il se produit également dans la préparation du métaphényltoluène, et j'ai pu en isoler une quantité suffisante passant à 287-288° pour l'analyser et étudier l'acide monobasique qui résulte de son oxydation incomplète. Cet acide n'avait pas encore été signalé.

Le métaditolyle, oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, ne donne que de l'acide téréphtalique; par l'acide chro-

(1) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 1888, t. **21**, p. 1096.

mique en solution acétique, il se transforme comme l'ont montré Schultz et Stolle, en acide métadiphényldicarbonique; mais, oxydé par l'acide azotique dilué ($d=1,14$), il m'a donné l'acide métatolylphénylcarbonique



Pour obtenir cette oxydation incomplète, on chauffe 10 grammes de carbure pendant soixante-quinze heures environ avec 200 gr. d'acide azotique ($d=1,14$). L'acide est séparé de l'hydrocarbure en excès par la soude et le sel de sodium transformé en sel de magnésium, qui cristallise très bien et peut être obtenu tout à fait pur. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide organique, que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Cet acide se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses fondant à 204°, solubles dans l'éther, le chloroforme, très peu solubles dans l'eau.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée	0,103
Acide carbonique	0,2993
Eau	0,053

Ce qui fait en centièmes :

		Calculé pour $C^{14}H^{12}O^2$.
Carbone	79.19	79.24
Hydrogène	5.72	5.66
Oxygène	»	»

Le sel d'argent analysé a donné :

	gr.
Sel d'argent	0,0486
Argent	0,0163

Ce qui fait :

		Calculé pour $C^{14}H^{11}O^2Ag$.
Ag 0/0	33.53	33.84

Tous les sels correspondant à cet acide cristallisent bien et sont en général peu solubles dans l'eau.

(Ce travail a été fait au laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Caen.)

N° 34. — Note sur une relation qui paraît exister entre les densités des solutions acides ou salines et les poids moléculaires des matières dissoutes; par M. Antoine de SAPORTA.

Considérons une solution acide ou saline renfermant 50 parties de sel ou d'acide sur 1000 parties de liqueur. Une semblable solution, que nous appellerons *solution type*, se réalise en diffusant dans 1000 grammes ou un litre d'eau distillée $52^{gr},63$ de matière.

L'expérience montre que dans le cas de la totalité des acides minéraux usuels et de leurs dérivés salins, les solutions types sont plus lourdes que l'eau. Toutefois, le chiffre des millièmes de densité ou l'*alourdissement type A* ne surpasse jamais 53. Les alourdissements types sont fournis par les tables 69 et suivantes de l'*Agenda* (édition de 1889), soit directement, soit au moyen d'une interpolation très simple. Les tables 90-93 et une partie de la table 94 sont dressées sur une base un peu différente dont il faut tenir compte.

Si à 1000 parties d'eau pure, on ajoutait, non plus 52,63 parties, mais P parties de substance (P désignant le poids moléculaire de celle-ci, traduit en unités convenables), l'alourdissement réalisé, supposé proportionnel à la dose de matière ajoutée à l'eau, deviendrait hypothétiquement égal à $\frac{AP}{52,63}$ et constituerait l'*alourdissement moléculaire théorique*. Cet alourdissement moléculaire que nous démontrerons être égal, dans bien des cas, à l'*excès moléculaire* P-18, sauf une constante K pouvant égaler l'unité. Nous désignons par excès moléculaire, *la différence des poids moléculaires respectifs de la matière envisagée et de l'eau.*

Prenons le gramme pour unité de poids

$$\frac{PA}{52^{gr},63} = K(P - 18),$$

$$\frac{A}{K} = 52^{gr},63\left(\frac{P-18}{P}\right) = 52^{gr},63\left(1 - \frac{18}{P}\right) = 52^{gr},63 - \frac{947^{gr},34}{P}.$$

Il s'agit maintenant de comparer les valeurs de A fournies par les tables avec les valeurs de $\frac{A}{K}$ calculées directement au moyen de l'expression

$$52^{gr},63 - \frac{947^{gr},34}{P}.$$

Acide chlorhydrique et chlorures.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé (tables).	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Acide chlorhydrique HCl	36	25	26
Chlorure de sodium NaCl	58	36	36,3
— de potassium KCl	75	33	40
— de lithium LiCl	42	29	30
— de calcium $CaCl^2$	111	42	44
— de platine $PtCl^4$	339	46	49,8
— de zinc $ZnCl^2$	136	45	45,6
— stannique $SnCl^4$	260	40 (1)	49
— stanneux $SnCl^2$	189	40 (2)	47,6
— ferrique $FeCl^3$	162	37 (3)	47
— d'aluminium $AlCl^3$	131	36	45,4
— de magnésium $MgCl^2$	95	42,5	42,7
— de cuivre $CuCl^2$	134	44,5	45,6

On voit, par ces divers exemples, que dans les cas des chlorures, le coefficient K ne diffère pas beaucoup de l'unité. Toutefois, en multipliant les nombres qui figurent dans l'avant-dernière colonne par une constante voisine de 1,1, on améliorerait la coïncidence des valeurs observées et calculées, sans parvenir pour cela à une identification rigoureuse.

Acide bromhydrique et bromures.

Noms et ormules.	Poids moléc. P.	A observé (tables).	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Acide bromhydrique HBr	80	38	40,8
Bromure de sodium NaBr	102	42	43,4
— de potassium KBr	118	39	44,6
de lithium LiBr	86	37	41,6
— de magnésium $MgBr^2$	182	42	47,4
— de zinc	223	41	48,4

Il est possible d'identifier les deux séries de nombres en multi-

(1) Le chiffre de 40 est relatif à une proportion de 52gr,63 de sel anhydre ajoutée à 1000 grammes d'eau. Une pareille solution contient non 5 0/0, mais 6,73 0/0 de chlorure hydraté $SnCl^4 + 5H^2O$.

(2) Alourdissement correspondant à une richesse de 5,95 0/0 en sel hydraté $SnCl^2 + 2\,H^2O$.

(3) Les chiffres calculés et observés divergent sensiblement. La formule $FeCl^3$, admise par un grand nombre d'auteurs, est celle qui permet de faire le mieux accorder la théorie et l'expérience. Même observation relativement au chlorure d'aluminium.

pliant les valeurs de A, fournies par les tables, par le facteur constant 1,1.

Acide iodhydrique et iodures.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé.	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Acide iodhydrique HI	127	45	45,2
Iodure de sodium NaI	149	42	46,3
— de potassium IK	165	40	46,9
— de lithium LiI	133	40	45,5
— de calcium CaI^2	292	46	49,4
— de strontium SrI^2	339	47	49,8
— de baryum BaI^2	389	47	50,2
— de cadmium CdI^2	364	46	50

Mêmes observations que ci-dessus.

Acides oxygénés.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé.	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Acide nitrique AzO^3H	63	28	37,6
— sulfurique SO^4H^2	98	31	43
— phosphorique PO^4H^3	98	28	43
— arsénique AsO^4H^3	142	34	46

Les chiffres des deux dernières colonnes peuvent être, sinon identifiés, du moins rapprochés, si on multiplie les valeurs observées par 1,4. Les produits obtenus sont en effet

Acide nitrique	39,2
— sulfurique	43,4
— phosphorique	39,2
— arsénique	47,6

D'autre part, si l'on considère une solution type contenant 5 0/0 d'anhydride sulfurique $SO^3 = 80$, l'alourdissement type est de 40, suivant les tables. Si on applique alors la formule générale, on trouve $52{,}63 - \frac{947{,}34}{80}$ ou 40,8 valeur absolument égale à la première.

L'interprétation théorique de ce fait ne souffrirait pas de difficulté, mais il serait plus malaisé d'expliquer la raison d'être de ce qu'on observe avec les trois autres acides, de basicité impaire. Ceux-ci en effet se comportent à la façon des hydracides : 1° si on

estime au moyen d'une liqueur type à 5 0/0 d'anhydride nitrique ou phosphorique ou arsénique ; 2° si on fait le calcul ordinaire en substituant à P le demi-poids moléculaire de l'anhydride considéré

Noms et formules.	Poids moléc. P.	$\frac{P}{2}$	A	$52{,}63 - \frac{947{,}34}{\frac{1}{2}P}$.
Anhydride azotique Az^2O^5.....	108	54	33	35
— phosphorique P^2O^5..	142	71	38	39.3
— arsénique As^2O^5....	230	115	42	44.4

Acides iodique et periodique.

En se basant sur les indications de la table (80), page 64 de l'Agenda, on voit qu'une solution $IO^3H + 160$ aq se rapproche assez comme composition de la solution type pour que l'alourdissement de celle-ci puisse être calculé par une règle de proportion. On trouve ainsi 44. Le calcul donnant 47,1 pour la formule $IO^3H = 175$, l'acide iodique semble se comporter comme les hydracides.

Pour l'acide periodique, la table (81) donne la densité de l'hydrate $IO^6H^5 + 160$ aq ou $IO^4H + 162$ aq. Cette densité, tous calculs faits, se réduit à 1,046 pour la liqueur type à $52^{gr},6$ d'acide pour 1000 parties d'eau. Le calcul ordinaire appliqué à $IO^4H = 191$ conduit à la valeur 47.6.

En ce qui concerne I^2O^5, les indications de la table (79) me semblent inconciliables avec celles de la table (80).

Acide fluosilicique.

Le chiffre observé est 41 ; le chiffre calculé 47 est un peu trop fort.

Nitrates et chlorates.

Les nitrates de potassium et de sodium d'une part, ceux de calcium et de magnésium d'autre part, étant exceptés, les nitrates se comportent en général comme les chlorures et consorts.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Nitrate d'argent AzO^3Ag.....	170	41	47
— de barium $(AzO^3)^2Ba$.....	261	42	49
— de cadmium $(AzO^3)^2Cd$..... ..	236	49	49
— de strontium $(AzO^3)^2Sr$.....	211	42	48

Sulfates et chromates.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé.	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Sulfate sodique SO^4Na^2	142	46	46
— de potassium SO^4K^2	174	41	47
Chromate de potassium CrO^4K^2	194	41	47,7
Sulfate de magnésium SO^4Mg	120	51	44,8
— de cuivre SO^4Cu	159	44 (1)	46,7
— de zinc SO^4Zn	161	53 (2)	46,8
— ferreux SO^4Fe	152	49 (3)	46,4

Les alourdissements types des sulfates des métaux monovalents sont inférieurs ou au plus égaux aux valeurs calculées. On constate le contraire pour les métaux bivalents.

L'alun ordinaire suit la règle à laquelle ne se plie pas l'alun de chrome.

En effet, l'alourdissement type pour l'alun alumino-potassique égale 47,6, nombre peu inférieur au chiffre théorique 50,8.

Nitrate de plomb $(AzO^3)^2Pb$	331	42	49
— de cobalt $(AzO^3)^2Co$	183	45	47,5

Les nombres observés, à une exception près, sont inférieurs aux nombres calculés.

Les chlorates de potassium et de sodium suivent assez bien la règle.

Chlorate de potassium ClO^3K	122	39	44,8
— de sodium ClO^3Na	106	39	43,7

Voici enfin les chiffres relatifs aux azotates alcalins et alcalino-terreux qui échappent à la règle

Nitrate de potassium AzO^3K	101	32	43,2
— sodique AzO^3Na	85	33	41,5
— magnésique $(AzO^3)^2Mg$	118	20	46
— calcique $(AzO^3)^2Ca$	164	30	47

Phosphate et arséniate de sodium.

Avec $PO^4Na^3 = 150$, la liqueur type équivaut à une solution de 11,59 0/0 de sel hydraté. Alourdissement observé 52. Alourdissement calculé 46.8.

(1) Chiffre calculé sur une solution à 6,79 0/0 de sel hydraté et contenant la proportion type de sel anhydre.

(2) 8,91 0/0 de sel hydraté.

(3) 9,14 de sel hydraté.

La solution type d'arséniate trisodique AsO^4Na^3 équivaut à une liqueur renfermant 10,2 0/0 de sel hydraté. $AsO^4Na^3 = 208$ correspond à un alourdissement théorique de 48. Observation 45,5.

Hydrates et carbonates alcalins.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé.	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Carbonate de sodium CO^3Na^2.....	106	58	43,7
— de potassium CO^3K^2.....	138	46	45,8
Potasse KHO.....	56	41	35,7

L'hydrate de soude en solution type s'écarte de la règle. L'alourdissement type observé est 58, nombre exactement double de 28.9, chiffre calculé.

Sels ammoniacaux.

Chlorure AzH^4Cl.....	53	16	34,8
Nitrate AzO^3Am.....	80	21	40,8
Sulfate SO^4Am^2.....	132	19	45,5

Les nombres de la seconde colonne, multipliés par 2,17, deviennent respectivement égaux à 34,7, 45,6, 41,2 et diffèrent alors peu des valeurs calculées.

Ferro et ferricyanures de potassium.

Prussiate jaune $FeCy^6K^4$.....	368	29,5	50,1
— rouge $FeCy^3K^3$.....	329	26	49,8

Les alourdissements observés ne s'écartent guère des valeurs calculées si on les multiplie par le facteur 1,83, ce qui donne 53.8 pour le ferrocyanure, et 47,6 pour le ferricyanure. Ce dernier sel a été noté avec la formule dédoublée proposée par M. Raoult.

Oxalates et tartrates.

Noms et formules.	Poids moléc. P.	A observé.	Val. calculées de $52{,}63 - \frac{947{,}34}{P}$.
Oxalate de potassium $C^2O^4K^2$.....	166	34	46.9
Tartrate de sodium $C^4H^4O^6Na^2$.....	194	31,5	47,7
— de potassium $C^4H^4O^6K^2$.....	226	32,5	48
Émétique $C^4H^4O^6.K(SbO)$.....	323	35	49,6

L'alourdissement 31.5 relatif à $C^4H^4O^6Na^2$ correspond à une liqueur riche de 5.22 0/0 en sel hydraté.

Les deux dernières colonnes peuvent être à peu près identifiées si l'on multiplie les données de l'expérience par le facteur 1,44. On obtient ainsi :

Oxalate de K	48,9
Tartrate de Na	45,4
— de K	46,8
Émétique	50,4

chiffres assez voisins des valeurs théoriques.

N° 35. — De l'action du carbone sur les sulfates alcalins en présence de la silice, et du carbone sur l'acide sulfureux. Application à la préparation du silicate soluble et du verre; par **M. SCHEURER-KESTNER.**

Les réactions qui se passent dans les fours à verre ou dans les fours à silicate n'ont pas été étudiées d'une manière spéciale. On admet que le sulfate alcalin mis en œuvre, se transforme en silicate, en même temps que le soufre s'en dégage à l'état d'acide sulfureux.

MM. Pelouze et Frémy disent (p. 885) « ... on mélange le sulfate de soude avec une certaine quantité de charbon qui s'empare d'une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique... »

Dans le *Dictionnaire de Wurtz*, à l'article Verre, on lit (p. 660) : « On facilite ordinairement la décomposition du sulfate de sodium par l'addition d'autant de charbon qu'il en faut pour transformer l'acide sulfurique en acide sulfureux, et le charbon en oxyde de carbone. »

Il résulterait de ces théories que les réactions qui s'opèrent dans les fours à silicate seraient représentées par les équations suivantes :

$$2RSO^4 + C = 2SO^2 + CO^2 + 2RO$$

ou

$$2RSO^4 + 2C = 2SO^2 + 2CO + 2RO.$$

Mais en examinant la question de plus près on reconnaît qu'aucune de ces deux équations ne correspond à la réalité. En formulant ainsi ces réactions, on n'a tenu compte que des produits finaux; mais, s'il est vrai que le soufre du sulfate se retrouve dans les produits gazeux des fours, à l'état d'acide sulfureux, il n'est pas démontré que c'est ainsi qu'il s'échappe du mélange en fusion. Les expériences que j'ai entreprises font voir, au contraire, que l'acide sulfureux des fours à verre est dû à des réactions postérieures entre le soufre et les produits gazeux de la combustion, mélangés à ceux de la matière en fusion. Le soufre du sulfate employé se dégage à l'état libre et ce n'est qu'après avoir subi l'action de la

flamme oxydante du foyer qu'il se trouve transformé en acide sulfureux.

Du reste, mon attention avait été attirée sur cette erreur, depuis longtemps déjà, par la nécessité reconnue d'employer une quantité de charbon plus considérable que celle indiquée par les équations ci-dessus, lorsqu'on veut obtenir la décomposition complète du sulfate de sodium.

En supposant, comme il résulterait de la seconde équation que tout le carbone se transforme en oxyde, ce qui est également erroné, il faudrait employer 8,4 de carbone pour 100 de sulfate de sodium; tandis que, pour préparer du silicate de sodium, par exemple, il faut en employer 12 lorsqu'on opère dans des vaisseaux fermés, et plus encore, lorsqu'on fabrique dans les fours industriels. Avec la première équation l'écart est bien plus grand encore. L'erreur ne porte pas seulement sur le soufre, mais aussi sur le carbone; les deux équations citées plus haut sont donc, de tous points, fautives : il ne se forme ni acide sulfureux avec acide carbonique, ni acide sulfureux avec oxyde de carbone; les réactions sont loin d'avoir cette netteté et cette simplicité; il se forme du soufre libre accompagné d'un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, comme le démontrent les expériences suivantes.

Afin d'avoir la chaleur nécessaire, un contact suffisamment prolongé du charbon avec le gaz sulfureux, et un volume gazeux permettant des analyses répétées, je me suis servi de creusets en terre, munis de couvercles en terre réfractaire, dont la partie inférieure fait bouchon; la fermeture est rendue hermétique au moyen de ficelles d'amiante recouvertes d'une forte couche de terre de pipe et de poudre d'amiante, agglomérées avec un silicate sirupeux. Au centre du couvercle se trouve un tube abducteur en fer, également scellé. Ainsi faite, la fermeture est étanche et résiste même à une certaine pression. Le creuset a été exposé à la chaleur d'un fourneau à coke à fort tirage. Dès que la réaction commençait, les gaz étaient recueillis et analysés.

Trois séries d'expériences ont été faites : la première, avec la quantité de carbone soi-disant théorique; la seconde avec la quantité employée dans la pratique et la troisième, avec une quantité encore supérieure. Voici les proportions employées :

	I.	II.	III.
Sulfate de sodium	50	50	50
Charbon de bois calcine	4,5	6	8
Sable siliceux de Fontainebleau	50	50	50

Dans les trois cas, dès que la réaction commence, le tube laisse s'échapper d'épaisses fumées blanches sans odeur, ou, du moins, qui n'ont que l'odeur hépatique du soufre en vapeur; le soufre se dépose en couches jaunes et élastiques sur les parois des tubes ou des vases réfrigérants; les caractères physiques et organoleptiques des gaz restent les mêmes jusqu'à la fin de l'opération. Leur composition varie d'une manière sensible avec les différentes proportions de charbon, en ce sens que la quantité d'oxyde de carbone augmente quand celle du carbone augmente et *vice versa;* mais les réactions principales restent les mêmes.

Les gaz recueillis ont donné, en moyenne :

	I.	II.	III.
Acide carbonique.....	85.5	79.1	73.0
Oxyde de carbone	14.5	20.9	27.0
	100.0	100.0	100.0

L'oxyde de carbone resté comme résidu est pur et brûle avec sa flamme caractéristique sans odeur sulfureuse.

Dans l'expérience I (4,5 de charbon) une partie, seulement, du sulfate a été décomposée, mais tout le soufre de cette partie s'est dégagé à l'état de vapeur; dans les deux autres, tout le soufre du sulfate employé est parti en vapeur; le silicate obtenu était exempt de sulfate.

On peut représenter la réaction principale par l'équation suivante, qui exige, pour le sel de sodium, par exemple, 14.8 de carbone pour 100 de sulfate, et fournit un gaz renfermant 25 0/0 d'oxyde de carbone :

$$3(SO^4Na^2) + 6(SiO^2) + 5C = 3S + 4(CO^2) + CO + 3(Na^2O,2SiO^2).$$

Mais ce n'est qu'une formule approchée, et elle ne rend compte que de la réaction finale; en réalité celle-ci est plus compliquée. En effet, on sait par les travaux de M. Berthelot (1) que lorsqu'on fait agir à la température *rouge de feu* l'acide sulfureux sur le carbone, il se forme de l'oxysulfure, du sulfure et de l'oxyde de carbone.

Mais à la température à laquelle il faut porter le mélange pour obtenir le silicate, l'oxysulfure est détruit en soufre et oxyde de carbone (2), et le sulfure de carbone, en présence de l'oxygène fourni par l'acide sulfurique, est transformé en acide sulfureux et

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. **30**, p. 554.

(2) THAN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl., t. **5**, p. 236.

acide carbonique; aussi ne trouve-t-on aucun de ces deux corps dans les produits gazeux de la préparation du silicate.

On peut envisager comme suit les réactions qui se produisent dans la préparation d'un silicate.

La silice décompose partiellement le sulfate de sodium, mais l'acide sulfurique anhydre est immédiatement détruit, et transformé en acide sulfureux et oxygène. Le carbone, en réagissant sur ces premiers produits de la décomposition, forme avec eux un mélange de composés divers (oxysulfure, sulfure de carbone, oxyde de carbone, acide carbonique), qui se résolvent, finalement, en soufre, acide carbonique et oxyde de carbone.

Afin de corroborer cette explication, j'ai étudié l'action de l'acide sulfureux sur le carbone à la température de fusion du silicate de sodium et du verre. L'expérience a été faite dans les appareils précédents, dans lesquels le mélange alcalin était remplacé par du charbon de bois concassé, remplissant toute la capacité du creuset; un courant lent d'acide sulfureux traversait le charbon.

Dans ces conditions, lorsque la température n'est pas trop élevée, on obtient, comme l'a constaté M. Berthelot, de l'oxysulfure de carbone; mais en élevant la température au point de fusion du silicate ou du verre, les produits gazeux deviennent blancs et renferment tout le soufre de l'acide sulfureux à l'état libre, accompagné d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

La présence de l'oxyde de carbone est due à la décomposition de l'oxysulfure (1) $COS = S + CO$, et celle de l'acide carbonique, à la réaction de l'oxyde de carbone sur l'acide sulfureux (2).

$$2CO + SO^2 = 2CO^2 + S.$$

Les proportions entre l'acide carbonique et l'oxyde de carbone confirment cette explication. En faisant agir, à très haute température, l'acide sulfureux sur le carbone, j'ai obtenu les résultats qui suivent :

Échantillons de gaz pris au commencement de l'opération, jusqu'au moment où leur composition est devenue régulière :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Oxyde de carbone.....	43.2	49.1	62.1	63.6	68.0
Acide carbonique.....	56.2	50.9	37.9	36.4	32.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

On peut donc admettre que les gaz renferment sensiblement deux

(1) THAN, *Loc. cit.*

(2) BERTHELOT, *Loc. cit.*

volumes d'oxyde de carbone pour un volume d'acide carbonique.

Voici quelle serait l'équation répondant à ces nombres :

$$6SO^2 + 9C = 6CO + 3CO^2 + 6S,$$

ou, si l'on veut représenter les phases successives des réactions :

(1) $$4SO^2 + 9C = 6CO + 2COS + CS^2,$$

(2) $$6CO + 2COS + CS^2 + 2SO^2 = 6CO + 3CO^2 + 8S.$$

Dans la préparation du verre ou d'un silicate, ces réactions n'interviennent pas seules; la présence de l'oxygène libre, provenant de la décomposition de l'acide sulfurique ($SO^2 + O$), les modifie ; mais ces réactions expliquent la présence de l'oxyde de carbone dans les produit gazeux.

Lorsqu'on prépare du silicate de sodium ou du verre, il faut éviter avec soin d'employer un excès de charbon réducteur ; si l'on dépasse la proportion voulue, une partie du soufre du sulfate employé reste dans le produit obtenu et le silicate renferme du sulfure ; c'est un fait connu de tous les praticiens. Il n'est pas très facile de se rendre compte des raisons de cette réaction secondaire, à moins de considérer la composition mécanique du mélange et d'admettre que l'augmentation du nombre des particules de charbon a pour effet de rendre moins immédiat le contact entre le sulfate et la silice et de favoriser une accélération dans les phénomènes de la réduction, en la poussant, par parties, jusqu'à la formation du sulfure, corps résistant à l'action de la silice. Cette hypothèse se trouve corroborée par ce fait, que la quantité de sulfure de sodium augmente dans des proportions infiniment plus faibles que l'excès de carbone, comme le montrent les expériences suivantes :

Mélange employé : sulfate de sodium 100
— silice..... 100

Charbon employé pour la réduction : 12, 15 et 18.

Le mélange à 12 0/0 de charbon donne un silicate exempt de sulfure, celui à 15 0/0 donne du silicate de sodium renfermant 1.3 0/0 de sulfure, celui à 18 0/0 donne du silicate de sodium renfermant 4.16 0/0 de sulfure. Ainsi, tandis que la quantité de carbone dépassait de 50 0/0 celle nécessaire à la décomposition complète du sulfate de sodium, la quantité de sulfure de sodium ne dépassait guère 4 centièmes du silicate. Si les réactions générales étaient modifiées par l'excès de charbon, nous aurions dû ne pas

retrouver d'excès de carbone dans le silicate, et il s'y rencontre toujours, et la quantité de sulfure de sodium formée aurait dû croître dans les mêmes proportions et atteindre, par conséquent, 18 0/0 au moins du silicate obtenu. Dans ce cas, on pourrait invoquer la théorie de la réduction du sulfate de sodium, telle que l'a établie M. Berthelot tout récemment; car un excès de carbone facilite la formation de l'oxyde de carbone, et, d'après M. Berthelot, c'est l'oxyde de carbone qui transforme le sulfate de sodium en sulfure, quand on le soumet à l'action de la chaleur, en présence du charbon.

Quelques expériences que j'ai faites avec du plâtre, en remplacement du sulfate de sodium, ont donné des résultats analogues. Le sulfate de calcium, en présence de la silice et du charbon, donne lieu, comme celui de sodium, à un dégagement de soufre libre, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; mais la réaction est moins nette, par suite de l'infusibilité relative du produit obtenu; et l'on obtient une grande quantité de sulfure de calcium mélangé au silicate resté à peu près pulvérulent. Néanmoins ce sulfure renferme du silicate, comme on le constate non seulement par le dégagement du soufre en vapeur, mais aussi par l'analyse; la dissolution chlorhydrique se prend en gelée au bout de quelques heures. Les gaz ont présenté la composition suivante pendant les différentes époques de l'opération :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Oxyde de carbone..	68.5	56.3	50.4	49.0	37.6	45.6
Acide carbonique...	31.5	43.7	49.6	51.0	62.4	54.4
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

La perturbation apportée dans les réactions par le manque de fusibilité de la matière, et la formation de sulfure qui en est résultée, m'a engagé à recommencer ces expériences en faisant usage d'un mélange capable de donner une matière plus fusible, composée de silicates de calcium et de sodium; j'ai employé 50 de silice, 25 de sulfate de sodium, 23.5 de sulfate de calcium et 5 de charbon de bois; la composition des gaz est devenue beaucoup plus régulière, et conforme à celle que nous a donnée la décomposition du sulfate de sodium avec excès de charbon.

	I.	II.	III.	IV.
Acide carbonique.....	65.0	72.4	72.4	74.1
Oxyde de carbone.....	35.0	27.6	27.6	25.9
	100.0	100.0	100.0	100.0

Il en résulte que, vis-à-vis de la silice et du charbon, le plâtre se conduit comme le sulfate de sodium.

Enfin, j'ai soumis aux mêmes expériences un mélange capable de former du verre et composé de:

Silice	50
Sulfate de sodium	25
Craie	9
Charbon	2.5

Les gaz dégagés pendant la réaction renfermaient le soufre à l'état de vapeur, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, ce dernier naturellement en quantités moindres par suite de l'accumulation de l'acide carbonique, provenant à la fois de la réaction principale et de la décomposition de la craie :

	I.	II.	III.	IV.	V.
CO	35.8	20.3	16.5	9.3	19.4
CO^2	64.2	79.7	83.5	90.7	88.6
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

En résumé, la décomposition des sulfates alcalins par la silice et par le charbon peut se formuler par l'équation générale :

$$3(SO^4R) + 6(SiO^2) + 5C = 3S + 4(CO^2) + CO + 3(RO,2SiO^2),$$

et les gaz qui se dégagent sont formés exclusivement de soufre libre, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

N° 36. — Concentration de l'acide sulfurique dans des appareils mixtes fonte-platine; par **M. SCHEURER-KESTNER.**

La concentration de l'acide sulfurique, pour l'amener à 66° se faisait soit dans le verre, soit dans le platine. L'emploi du verre a l'avantage de ne pas exiger une immobilisation de fonds importants, mais il a l'inconvénient d'exiger une plus grande quantité de combustible par suite de la nécessité d'un chauffage indirect. Le platine fournit l'avantage d'un chauffage économique, est d'un emploi facile et agréable, mais est sujet à se corroder au contact de l'acide, ce qui est important lorsqu'il s'agit d'un métal aussi précieux.

Depuis un certain nombre d'années on a cherché à employer des appareils moins coûteux, ou moins fragiles et on a eu recours à la fonte, à la porcelaine (voire même au plomb, d'après un brevet qui a été pris le 4 décembre dernier par M. Kessler).

Les besoins de la consommation n'ont pas été étrangers à ces recherches; l'emploi de l'acide sulfurique à haut titre se répand

de plus en plus, et l'usure du platine est en rapport direct avec la concentration de l'acide (1).

On a pensé à la fonte, qui résiste d'autant plus à l'action de l'acide que celui-ci est plus concentré, contrairement à ce qui se passe avec le platine. Les appareils en fonte dans de certaines conditions, ont donné des résultats satisfaisants; on y obtient facilement de l'acide sulfurique allant jusqu'à 97.5 0/0; mais leur marche est intermittente au lieu d'être continue; la nécessité de plonger tout l'appareil dans la flamme du foyer, sous peine de le voir corrodé dans ses parties froides et de l'alimenter avec de l'acide ayant déjà un certain degré de concentration, augmente la quantité du combustible employé.

On a aussi pensé à la porcelaine, dont les premières applications semblent avoir été faites en Amérique (2), d'après M. Adams. M. Négrier est titulaire d'un brevet récent pour l'emploi en France d'appareils formés de capsules en porcelaine disposées en cascades.

Au besoin de la consommation d'avoir des acides à haut titre est venu s'ajouter, comme stimulant, une hausse considérable sur le prix du platine. Le platine neuf qui, pendant bien des années a valu entre 1100 et 1250 francs, est subitement monté, par suite d'une spéculation sans doute, jusqu'à 2600 francs. Aujourd'hui il est retombé à 1600 francs

J'ai fait des expériences sur l'usage d'appareils qui, dans ma pensée, devaient réunir les avantages de l'emploi de la fonte à ceux de l'emploi du platine sans en offrir les désavantages; et j'ai songé, dans ce but, à combiner les deux métaux de telle manière que le platine cessât d'être utilisé au moment où l'acide commencerait à l'attaquer et fût remplacé par la fonte, au moment où celle-ci ne le serait plus.

Mes premiers essais datent du commencement de l'année 1888 et ont été poursuivis depuis lors. A peu près au même moment, d'après M. Adams (3), une usine des États-Unis procédait à des expériences analogues : elle employait un alambic en platine, suivi d'un autre entièrement en fonte.

L'appareil en fonte devait être complètement noyé dans les produits de la combustion et, sous ce rapport, avait les défauts de ce

(1) SCHEURER-KESTNER, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1875, t. **81**, p. 892.

(2) W. H. ADAMS, 1887. — Duluth meeting (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1889, p. 314).

(3) *Loc. cit.*

genre d'appareils; il était alimenté par le premier alambic en platine.

Les appareils dont j'ai poursuivi la construction appartiennent à deux systèmes différents.

L'un consiste dans le remplacement pur et simple de la chaudière en platine d'un alambic ordinaire par une chaudière en fonte avec conservation du dôme en platine; le second, dans l'emploi des cuvettes bien connues de M. Kessler, dont la première est en platine et la seconde en fonte. Enfin j'ai réuni les deux systèmes en un seul, en composant un appareil formé de deux cuvettes en platine, genre Kessler, précédant un appareil de la maison Desmoutis avec fond en fonte. C'est ce dernier appareil qui donne les meilleurs résultats. On y obtient, sans usure exagérée de platine, de l'acide sulfurique à 97,5 0/0. La combinaison de deux alambics Desmoutis, dont le premier à fond de platine et le second à fond de fonte, serait excellente, mais naturellement le métal précieux est d'un poids plus élevé que dans l'appareil mixte Kessler-Desmoutis.

La grosse difficulté à vaincre consiste dans les joints entre la fonte et le platine, ou, dans les appareils Kessler, entre la fonte et le plomb. Elle a été résolue, dans les deux cas, au moyen de l'emploi combiné du platine, de la fonte, du plomb, réunis par des joints en amiante; il est difficile d'en indiquer les détails sans une figure.

Le poids du platine, qui était, pour un des appareils avant sa transformation, de 56^{kg},500, est tombé à 28^{kg},500 sans que sa capacité de production ait diminué. Par contre, l'usure du platine de la première cuvette dite d'alimentation est très réduite; celle de la cuvette en fonte a été, dans une première expérience sur 141,000 kilogrammes, de 10 grammes de fer par 100 kilogrammes d'acide, et dans un autre, sur 360,000 kilogrammes, de 12^{gr},500.

On sait que la concentration d'acide à haut titre dans le platine entraîne une usure de plusieurs grammes de ce métal par tonne d'acide concentré.

Les expériences que j'ai faites ont établi que c'est l'acide 95 0/0 qui se prépare le mieux dans des appareils en fonte avec cloches Kessler. Au-dessous, la fonte est attaquée; l'acide à 94 0/0 est toujours louche. Au-dessus, ce sont les cloches en plomb qui sont attaquées par l'augmentation du degré des petites eaux. Dans les appareils système Desmoutis à fond en fonte on peut, sans inconvénient, monter à 97.5 0/0. On sait du reste que la fonte chauffée est d'autant moins attaquée par l'acide chaud que ce dernier est plus concentré.

N° 37. — Sur le dosage colorimétrique du fer ; par M. J. RIBAN.

Dans une note récente, insérée au *Bulletin de la Société chimique* (3e série, t. 6, p. 916), j'ai fait connaître le résumé de mes expériences, déjà anciennes, sur le dosage colorimétrique du fer, dont j'avais publié antérieurement les conclusions, qui s'accordaient avec celles de MM. Krüss et Moraht parues à la même époque. Ces conclusions sont que le sulfocyanate de fer se dissocie par la dilution en changeant de teinte et que, dès lors, la méthode colorimétrique proposée peut conduire à des résultats erronés. Mon travail avait un caractère général et ne visait point d'une façon spéciale celui de M. Lapicque (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 7, p. 295), attendu que, bien avant lui, Hérapath et Gradsky avaient proposé cette méthode.

Dans une deuxième note, plus explicite, sur le dosage du fer (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 7, p. 113), M. Lapicque répond aux objections qui découlent de mon travail. Je demande la permission, puisque l'occasion m'en est offerte, de présenter quelques observations critiques applicables, pour la plupart, à la première et à la deuxième publication de mon honorable contradicteur.

L'emploi, comme type, d'un verre rouge-orangé, auquel il compare ses liqueurs, présente de sérieux inconvénients; la couleur de ce verre n'a point le caractère défini que doit offrir un type; elle échappe à toute définition, car il existe un nombre considérable de teintes orangées et celle que le hasard a mise entre les mains de l'auteur, comme présentant les conditions voulues, pourra-t-elle être retrouvée par d'autres expérimentateurs? c'est fort douteux, si tant est même qu'il existe un verre rouge-orangé présentant exactement la teinte du sulfocyanate de fer.

Il y a plus, suivant que l'on emploiera comme type un verre coloré ou un autre, on obtiendra des résultats différents; car mes expériences montrent que ceux-ci changent avec l'épaisseur de la couche type. En effet, en se reportant, par exemple, à la première colonne de l'un des tableaux (1) de mon mémoire (*Bull. Soc. chim.*, t. 6, p. 918), on voit, que si l'on compare *un même liquide* à des épaisseurs croissantes d'une liqueur type de sulfocyanate de fer, on obtient, pour les rapports successifs des épaisseurs $\frac{e_2}{e_1}$ les

(1) C'est par erreur que dans cette première colonne a on a imprimé $\frac{e_1}{e_2}$; il faut lire $\frac{e_2}{e_1}$.

nombres croissants : 2,2; 2,4; 2,7, au lieu du chiffre théorique constant = 2. Les autres colonnes du tableau conduisent à des conséquences analogues.

M. Lapicque, dans son dernier travail provoqué par la publication de mes résultats, ajoute aujourd'hui que l'on pourrait se passer du verre rouge. Pour les raisons que je viens d'énumérer, j'estime qu'il faudrait l'éliminer et lui substituer, comme nous l'avons fait, une solution type pouvant être obtenue dans un même état constant, susceptible d'être défini; mais la question ne serait pas davantage résolue, les résultats variant, comme je viens de le dire, avec l'épaisseur du liquide pris comme fondement : il faudrait donc définir aussi cette épaisseur.

En outre, ainsi que MM. Krüss et Moraht et moi-même l'avons établi, par suite de la dissociation du sulfocyanate, les résultats varient avec la dilution; or il n'est fait aucune mention de ce fait capital dans le premier travail de M. Lapicque, le seul auquel les conclusions du mien pouvaient être alors applicables; l'un des dangers de la méthode est là; il était utile de le signaler à ceux qui veulent en faire usage dans sa généralité. Mon honorable contradicteur opérant toujours dans les mêmes conditions, avec une même coloration type, des volumes identiques et des quantités proportionnelles de sulfocyanate alcalin, a échappé à l'un des inconvénients de la méthode, mais l'autre sulsiste dès que la base de comparaison change. Dans ces conditions si spéciales dont on ne doit pas se départir, et l'on n'en est pas toujours maître, ce procédé perd tout le caractère d'un bonne méthode analytique et ne peut être utilisée que pour des cas spéciaux.

En résumé, j'ai envisagé, ainsi que MM. Krüss et Moraht, cette méthode de dosage à un point de vue général et M. Lapicque dans un cas restreint, tout particulier et complètement étudié dans sa dernière note; il en résulte que nos conclusions restent intactes de part et d'autre.

N° 38. — Sur un corps isomère du sulfate de sesquioxyde de chrome; par M. A. RECOURA.

J'ai fait voir (1) que le sesquichlorure de chrome hydraté peut affecter deux modifications isomériques *solides* et *cristallisées*, l'une bleu-violet, l'autre verte, ayant la même composition, mais des propriétés complètement différentes. La variété violette correspond aux sels normaux de sesquioxyde de chrome; la variété

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, janvier 1887.

verte est un composé anormal, qui n'est pas un véritable chlorure métallique. Étudiant les circonstances de production de ces deux variétés, j'ai fait voir que la variété violette est celle qui prend naissance en liqueur étendue ou moyennement concentrée, tandis que la variété verte anormale est celle qui prend naissance en liqueur très concentrée ou bien en présence d'un grand excès d'acide.

J'ai montré que le sesquibromure (1) présente également ces variétés dans les mêmes circonstances.

Je me propose de montrer dans ce mémoire que le sulfate de sesquioxyde de chrome peut aussi présenter, *dans les mêmes circonstances*, deux variétés *solides* et *cristallisées*, l'une violette normale, l'autre verte anormale.

Sulfate violet. — La variété violette est bien connue : c'est le sulfate de sesquioxyde de chrome normal $Cr^2O^3.3SO^3.18H^2O$ ou $Cr^2O^3.3SO^3.15H^2O$ que déposent les solutions de sulfate, soit quand on les abandonne à l'évaporation spontanée, soit quand on les traite par une grande quantité d'alcool.

Sulfate vert. — Quant à la variété verte, M. Etard (2) en a signalé une se produisant dans des circonstances sur lesquelles je reviendrai plus loin.

J'ai voulu voir d'abord si l'on obtiendrait une variété verte en la produisant, comme pour le chlorure et le bromure, en présence d'un grand excès d'acide. J'ai obtenu, en effet, ainsi, un sel vert solide, mais c'est un sulfate acide que je décrirai prochainement.

J'ai alors cherché à obtenir le sulfate vert en le produisant en liqueur très concentrée. J'obtiens le sulfate en réduisant l'acide chromique par l'alcool en présence de l'acide sulfurique. Si l'on emploie, pour réaliser cette réaction, l'acide chromique dissous, on obtient toujours le sulfate violet, quelle que soit la concentration de la dissolution d'acide chromique. J'ai reconnu que, pour obtenir une variété verte, il faut produire le sulfate en présence d'une quantité d'eau moindre que celle qui est nécessaire pour dissoudre l'acide chromique. Je l'obtiens de la façon suivante : je fais une bouillie avec 50 grammes d'acide chromique finement pulvérisé et 18 grammes d'eau. Je verse goutte à goutte dans cette bouillie un mélange de 40 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et de 35 centimètres cubes d'alcool à 95°, en ayant soin que la température du mélange ne dépasse jamais 30°.

(1) *Comptes rendus*, t. **110**, p. 1029 et 1193.
(2) *Comptes rendus*, t. **84**, p. 1089.

La réaction terminée, on a une masse verte visqueuse. C'est le sulfate vert *solide* mélangé avec des produits organiques. Pour le purifier, on le triture dans un mortier avec de l'acide acétique cristallisable ; dans ces conditions, on peut le réduire en poudre fine. On l'essore ensuite à la trompe et on le lave avec de l'éther anhydre, en ayant soin que le sulfate soit toujours recouvert d'éther. On le met alors dans une capsule sous une couche d'éther et on place celle-ci dans le vide. Quand tout l'éther s'est évaporé, il reste une matière pulvérulente vert clair. C'est le sulfate vert.

Toutes ces précautions sont indispensables, parce que ce composé est tellement hygroscopique qu'exposé à l'air humide il tombe en déliquescence en moins de deux minutes, donnant naissance à un liquide vert foncé. A cause de cette circonstance, il est difficile de déterminer avec une grande précision la quantité d'eau que renferme le sel. Le produit que j'ai analysé renfermait un peu plus de 11 molécules d'eau. On peut donc admettre la composition $Cr^2O^3.3SO^3.11H^2O$.

Ainsi donc cette expérience établit que, *comme le chlorure et le bromure, le sulfate de sesquioxyde de chrome, quand il prend naissance en présence d'une quantité d'eau suffisamment faible, affecte un état particulier et se présente sous la forme d'un sel vert.*

Propriétés du sulfate vert. — Sous cette forme, il possède des propriétés complètement différentes. En effet, ce composé ne présente ni les caractères d'un sulfate, ni ceux d'un sel de chrome. En d'autres termes, il ne se prête pas à la double décomposition avec les autres sels métalliques.

Ainsi, si l'on verse dans une solution *étendue* de sulfate vert, faite depuis quelques minutes seulement, une solution d'un sel de baryum ou de plomb, on n'observe aucun précipité de sulfate de baryum ou de plomb.

On peut se demander si ce fait tient à l'absence de double décomposition, ou bien à la formation d'un composé complexe soluble. Pour le savoir, j'ai mêlé dans le calorimètre des dissolutions équivalentes de sulfate vert et de chlorure de baryum, et j'ai constaté qu'il ne se produit aucun phénomène thermique. L'absence de précipité est donc due à ce que le sulfate vert de chrome ne se prête pas à la double décomposition.

Cette absence de double décomposition est à rapprocher du fait signalé par Lœwel et étudié plus tard par MM. Favre et Valson, que la solution verte obtenue en chauffant la dissolution de sulfate violet de chrome ne laisse d'abord précipiter, quand on la traite

par le chlorure de baryum à froid, que le tiers de son acide sulfurique, les deux autres tiers ne se précipitant qu'à la longue.

Ainsi donc, le sulfate vert de chrome ne se comporte pas comme un sulfate.

Il ne se comporte pas non plus comme un sel de sesquioxyde de chrome. Ainsi, si l'on verse dans sa dissolution étendue du phosphate de soude, on n'obtient pas tout d'abord de précipité de phosphate de chrome, comme cela se produit avec tous les sels de sesquioxyde de chrome.

Voici encore un autre fait qui prouve que ce composé n'est pas un sel de sesquioxyde de chrome. Quand on verse dans une dissolution d'un sel de sesquioxyde de chrome une quantité équivalente d'alcali, on en précipite l'hydrate chromique normal $Cr^2(OH)^6$, hydrate qui peut fixer à nouveau 6 molécules d'acide monobasique. Si l'on décompose de même la dissolution du sulfate vert par une quantité équivalente d'alcali 6NaOH, l'oxyde que l'on précipite, quoique provenant d'un composé renfermant les éléments de 3 molécules d'acide sulfurique, ne peut fixer à nouveau que 2 molécules de cet acide. Ceci résulte des mesures thermiques suivantes :

Cr^2O^3 précip. du sulfate vert $+ 2SO^4H^2$ diss. $= Cr^2O^3, 2SO^3$ diss. $+35,0^{cal}$
$Cr^2O^3, 2SO^3$ diss. $+ SO^4H^2$ diss. $= Cr^2O^3, 2SO^3$ diss..... . $- 0,2$

Ces mesures montrent, en effet, que l'oxyde précipité du sulfate vert ne peut fixer que 2 molécules d'acide sulfurique. Ce fait vient bien confirmer l'hypothèse que le composé $Cr^2 3SO^4$ n'est pas un sulfate de sesquioxyde de chrome.

Il faut donc conclure de tous ces faits que dans ce compose $Cr^2 3SO^4$, *le chrome n'existe pas au même titre qu'un métal dans un sel métallique, mais fait partie d'un radical présentant une certaine stabilité.* Du reste, le chlorure et le bromure verts présentent des particularités analogues, et on ne doit pas les considérer comme de véritables chlorures et bromures métalliques.

Instabilité du sulfate vert. — Toutefois, ce radical ne présente pas une bien grande stabilité dans le composé dissous. Cette instabilité peut se manifester de différentes façons. En premier lieu, la dissolution du sulfate vert, qui au début est d'un vert magnifique, vire peu à peu au violet, et, au bout de quelques jours, elle s'est complètement transformée en une dissolution de sulfate violet de chrome. Toutefois, le produit solide est parfaitement stable. En second lieu, la dissolution, qui au début ne donne pas de précipité par le chlorure de baryum, commence à précipiter au bout d'une

demi-heure ; elle précipite immédiatement si on la fait bouillir. En troisième lieu, l'existence du radical chromique n'est respectée par les réactifs de l'acide sulfurique et des sels de chrome qu'en liqueur très étendue. Si cette condition n'est pas remplie, le radical est détruit et l'on obtient des précipités. Il faut, en outre, que les réactifs employés ne soient pas des réactifs trop énergiques. Ainsi, si l'on verse dans la dissolution un alcali, on détruit le radical et on précipite de l'hydrate chromique. Toutefois, comme je l'ai montré, dans cette destruction de la molécule par les alcalis, on ne précipite pas l'hydrate chromique normal $Cr^2(OH)^6$, mais un hydrate qui ne peut fixer que 4 molécules d'acide monobasique, c'est-à-dire l'hydrate $Cr^2O(OH)^4$.

En résumé, le composé $Cr^2 3SO^4$ *à l'état solide est parfaitement stable. Mais à l'état dissous, le radical qu'il renferme ne présente aux réactifs qu'une résistance limitée, et, sous l'influence du temps, l'arrangement moléculaire qui caractérisait le sulfate vert se détruit pour faire place à l'arrangement moléculaire qui caractérise le sulfate violet.*

Dissolutions modifiées par la chaleur. — J'ajouterai enfin que la dissolution verte, que l'on obtient en dissolvant cet isomère du sulfate chromique dans l'eau, n'a rien de commun avec la dissolution verte, que l'on obtient quand on fait bouillir une dissolution de sulfate violet de chrome. Je rappellerai, en effet, que j'ai étudié dans un mémoire récent (1) la constitution de cette dissolution modifiée par la chaleur et montré *qu'elle ne renferme pas une modification isomérique du sulfate de chrome, mais un sulfate basique* $2Cr^2O^3.5SO^3$, provenant de la décomposition complète, sous l'influence de la chaleur, du sulfate neutre dissous en acide sulfurique libre et sulfate basique, de telle sorte que cette dissolution précipite immédiatement par le chlorure de baryum, tandis que la dissolution du sulfate vert solide ne précipite pas.

Sulfate vert de M. Etard. — Examinons maintenant le sulfate vert signalé par M. Etard. On le prépare en maintenant à l'étuve à 100° le sulfate violet cristallisé. Dans ces conditions, celui-ci perd 12 molécules d'eau, et on obtient comme résidu un sel vert, ayant la composition $Cr^2O^3.3SO^3.6H^2O$. Au premier abord, ce composé paraît complètement différent de celui que je viens de décrire. En effet, tandis que celui-ci se dissout instantanément dans l'eau, celui de M. Etard exige près d'une heure pour se dissoudre. Néanmoins la différence n'est pas aussi profonde qu'elle le

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 6, p. 909.

paraît tout d'abord. En effet, j'ai cherché à voir si, en poussant la déshydratation par la chaleur du sulfate violet moins loin, on n'obtiendrait pas un sulfate vert plus facilement soluble. En maintenant le sulfate violet, cristallisé, à 90° jusqu'à ce qu'il ait atteint la composition $Cr^2O^3.3SO^3.8H^2O$, le sulfate que j'ai ainsi obtenu est vert et se dissout complètement dans l'eau en cinq minutes, et j'ai reconnu que cette dissolution présente toutes les propriétés que j'ai trouvées chez le sulfate vert préparé par voie humide.

Conclusion. — Ainsi donc, *soit en produisant le sulfate de chrome en présence d'une très faible quantité d'eau* (celle qui est nécessaire pour fournir une dizaine de molécules d'eau de cristallisation), *soit en déshydratant partiellement par la chaleur le sulfate violet cristallisé de chrome, on obtient une variété nouvelle de sulfate de chrome qui est vert, solide et cristallisé, mais qui n'est ni un sulfate, ni un sel de chrome, mais un composé d'une nature particulière.*

Dans un prochain mémoire, je ferai voir que d'autres sels de sesquioxyde de chrome peuvent également présenter une variété isomérique verte possédant des propriétés spéciales.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon.)

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du perchlorure de phosphore sur l'oxalate d'éthyle ; Ad. FAUCONNIER (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 122).— On a déjà obtenu, par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther oxalique, le chlorure d'éthyloxalyle [*Bull.* (3), t. **47**, p. 58], mais on n'avait pas cherché si la réaction pouvait aller plus loin, pour donner le *chlorure d'oxalyle* COCl-COCl.

Pour obtenir ce composé, on chauffe un mélange de 2 molécules de perchlorure et de 1 molécule d'oxalate d'éthyle, au bain d'huile, dans un ballon surmonté d'une petite colonne Le Bel-Henninger, à trois boules, de façon à empêcher un entraînement du perchlorure par les produits de la réaction. Lorsque le bain atteint la température de 125°, une réaction assez vive commence, accompagnée

d'un dégagement abondant de chlorure d'éthyle et d'un peu d'acide chlorhydrique ; on élève progressivement la température jusqu'à 150 à 155°, et l'on voit passer un liquide incolore, constitué par un mélange de chlorure d'éthyle, de chlorure d'oxalyle et d'oxychlorure de phosphore :

$$CO.OC^2H^5\text{-}CO.OC^2H^5 + 2PCl^5 = 2C^2H^5Cl + 2POCl^3 + COCl\text{-}COCl.$$

On n'a plus qu'à soumettre ce produit à de nombreuses distillations fractionnées, pour isoler, au voisinage de 70°, le chlorure d'oxalyle, non à l'état de pureté, mais toujours mélangé avec une certaine quantité d'oxychlorure de phosphore dont on n'a pu, jusqu'à présent, le priver entièrement.

Ce chlorure est un liquide incolore, mobile, fumant fortement à l'air. Son odeur, beaucoup plus irritante que celle des chlorures de phosphore, rappelle d'une manière frappante celle du chlorure de carbonyle et provoque la toux.

Le chlorure d'oxalyle se décompose au contact de l'eau, aussi violemment que le perchlorure de phosphore, en donnant de l'acide oxalique.

Il donne immédiatement à froid avec l'alcool méthylique de l'oxalate de méthyle.

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'oxalate de sodium n'a pas donné de chlorure d'oxalyle. P. A.

Sur la valeur des deux fonctions du glycol ; R. DE FORCRAND (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 123). — La substitution du sodium à l'hydrogène dans l'eau ou les alcools monoatomiques primaires dégage + 32 calories (tous les corps considérés solides, sauf l'hydrogène).

Le glycol donne pour la première fonction + 36^{cal},34, pour la seconde + 27^{cal},67. Mais les considérations suivantes vont montrer que les deux fonctions ont réellement la même valeur + 32 calories.

En effet, 2 molécules d'alcool méthylique réagissant sur 1 atome de sodium donnent 42^{cal},03, parce que le méthylate de sodium formé se combine à 1 molécule d'alcool en dégageant 8^{cal},84, si bien qu'un second atome de sodium dans la combinaison $CH^3NaO + CH^4O$ ne donne plus que + 24^{cal},35. On a pourtant affaire à 2 molécules initiales qui, prises isolément, sont identiques.

On peut donc supposer, par analogie, que, avec le glycol, le premier groupement alcoolique CH^2OH substitué se combine au

second, et que c'est cette combinaison qui donne une quantité de chaleur supérieure à 32 calories. Mais, en définitive, si on prend la moyenne $\frac{36,34+27,67}{2}=32$ calories, on obtient le nombre ordinaire.

La substitution du sodium à l'hydrogène dégage donc la même quantité de chaleur, que l'alcool soit diatomique ou monoatomique.

P. A.

Sur le dosage du molybdène; E. PÉCHARD (*C. R.* 1892, t. 114, p. 173). — On sait que le dosage du molybdène à l'état de sulfure donne des résultats incertains, par suite de la difficulté que présente la pesée du sulfure.

Le procédé suivant est sûr et très exact.

Si l'on fait passer à froid un courant de gaz acide chlorhydrique sur un molybdate alcalin, le sel jaunit : si l'on élève la température, on voit se déposer, sur le tube dans lequel on opère, de longues aiguilles blanches, déjà obtenues par H. Debray en faisant passer de l'acide chlorhydrique sur de l'acide molybdique chauffé à 200°. En opérant sur un molybdate alcalin chauffé à 440°, la séparation de l'acide et de la base est complète et cette base reste tout entière à l'état de chlorure dans la nacelle qui contenait le sel à analyser. Les aiguilles blanches obtenues dans cette opération, et dont la composition a été établie par M. Debray, ont pour formule $MoO^3,2HCl$. Elles sont très solubles dans l'eau, et leur dissolution, soumise à l'évaporation à 100°, se détruit en dégageant de l'acide chlorhydrique, et laisse un résidu blanc d'acide molybdique que l'on peut peser dans le vase même où l'évaporation a été faite.

Il se forme toujours sur le tube un léger enduit bleuâtre, volatil, insoluble, dû à une réduction partielle de l'acide molybdique. On le dissout aisément en ajoutant de l'acide azotique à l'eau qui sert à laver le tube.

Si on a affaire à un molybdate ammoniacal, il suffit de le chauffer à 440° pour en chasser tout l'alcali.

La chlorhydrine molybdique $MoO^3,2HCl$ se produit même à froid. On épuise par l'éther un molybdate alcalin traité à froid par l'acide chlorhydrique, on obtient par évaporation des cristaux blancs formés par une combinaison de chlorhydrine molybdique et d'éther. On obtient les mêmes cristaux en traitant par l'éther un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'une dissolution de molbydate alcalin.

L'acide tungstique ne donnant pas par l'acide chlorhydrique de

composé volatil, la méthode d'analyse indiquée s'applique à la séparation des acides molybdique et tungstique dans le mélange de leurs sels. P. A.

Sur les chlorobromures de carbone ; A. BESSON (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 222).—MM Friedel et Silva ont déjà obtenu le corps $CBrCl^3$ en chauffant du brome et du chloroforme à 170°. A température plus élevée, on peut obtenir des produits de substitution plus avancée. Pour cela, on chauffe d'abord des proportions moléculaires de brome et de chloroforme, en tubes scellés, à 225°, pendant deux heures. On ouvre les tubes ; il se dégage surtout de l'acide bromhydrique On scelle et on chauffe à 250°. A l'ouverture des tubes, il se dégage en majeure partie du gaz chlorhydrique. Enfin, on chauffe à 275°. Après plusieurs fractionnements on sépare les chlorobromures $CBrCl^3$, CBr^2Cl^2, CBr^3Cl formés suivant les équations

$$CHCl^3 + Br^2 = CCl^3Br + HBr,$$
$$CHCl^3 + Br^2 = CCl^2Br^2 + HCl,$$
$$CCl^2Br^2 + HBr = CClBr^3 + HCl.$$

Le chlorobromure CCl^3Br distille de 103-105°. Il fond à — 21°.

Le corps CCl^2Br^2 fond à 22° et bout à 135°. $D_{25} = 2{,}42$. Son odeur rappelle celle du chloroforme. Sa tension de vapeur est de 21^{mm} à 16°, de 31^{mm} à 30°, de 268^{mm} à 100°. Le chlorobromure $CClBr^3$ cristallise de sa solution éthérée en lames transparentes, fondant à 55°. Il bout vers 160° en se décomposant très légèrement.

Fondu, il a la consistance de la cire. Il est très soluble dans l'éther, le chlorure de carbone, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, moins soluble dans l'alcool. Sa densité 2,71 à 15°.

Le corps CBr^2ClH décrit dans un mémoire précédent, chauffé entre 200-225° avec du brome, a donné des cristaux mixtes de $CClBr^3$ et de tétrabromure CBr^4. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 11 MARS 1892.

Présidence de M. LE BEL.

Sont proposés comme membres de la Société :

M. PÉRIGNE, 6, rue de Thorigny, présenté par MM. DE BOISSIEU et AUGER.

M. CAHEN, à l'Hôtel des Invalides, présenté par MM. GUIGNET et LINDET.

M. GASSELIN signale, dans la réaction du fluorure de bore sur l'alcool méthylique, outre les fluorhydrines précédemment décrites, une combinaison $BFl^3 + \frac{CH^3}{CH^3}>O$, bouillant à 127°, qu'il a obtenue également par réaction directe du fluorure de bore sur l'oxyde de méthyle.

Il présente une combinaison analogue $BFl^3 + \frac{C^2H^5}{C^2H^5}>O$, obtenue avec l'oxyde d'éthyle. — Enfin, comme dernier terme de l'action du fluorure de bore sur l'alcool méthylique, il a isolé un acide fluoxyborique dont il poursuit l'étude.

M. LAUTH présente une note de MM. PRUDHOMME et RABAUT sur l'action du chlorure cuivreux en solution chlorhydrique sur les nitrates d'amines aromatiques. Cette réaction, qui amène le remplacement du groupe AzH^2 par du chlore, a été vérifiée sur un grand nombre d'amines simples ou substituées.

M. GENVRESSE prépare les acides monobromacétique, monobromopropionique-α et monobromobutyrique-α en faisant réagir le brome sur les acides acétique, propionique et butyrique en ébullition en présence du soufre. Pour les deux premiers, le rendement

est pour ainsi dire théorique ; en continuant à ajouter du brome, il a obtenu de l'acide dibromacétique.

M. Gorgeu, après avoir constaté que le permanganate d'argent se décompose spontanément au contact de l'air ou de l'eau et plus rapidement sous l'influence de la chaleur, fixe particulièrement l'attention de la Société chimique sur le résidu de cette décomposition opérée au sein de l'eau chaude.

Ce résidu renferme le manganèse à l'état de bioxyde et l'argent sous une forme oxydée très particulière, voisine, quant à la composition, du bioxyde, mais dans laquelle l'oxygène en sus du protoxyde est complètement inactif au contact des corps réducteurs.

Cette *association* de l'oxygène paraît différer de celle qui est connue sous le nom d'occlusion et surtout de celle qui constitue l'état de combinaison. Elle est caractérisée par le fait que, lors de sa rupture, l'oxygène en sus du protoxyde d'argent se sépare avec les propriétés que le gaz présente à l'état de liberté et sans aucune de celles qu'il possède à l'état naissant.

M. Hanriot présente une note de M. Carnot sur un procédé de dosage de l'antimoine, qui consiste à précipiter à chaud la solution chlorhydrique par une lame d'étain. Le plomb et l'arsenic, s'il en existe dans la liqueur à analyser, sont précipités en même temps par l'étain. L'attaque du minerai se fait par l'acide chlorhydrique à une douce chaleur, s'il s'agit d'un minerai sulfuré ; quant aux minerais oxydés, M. Carnot les transforme d'abord en sulfure d'antimoine par l'action du gaz sulfhydrique sur le minerai pulvérisé et chauffé.

M. Béchamp annonce que le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone ne contient pas de l'urée.

M. Friedel présente une note de M. Noelting sur l'action de l'acide azotique sur les dérivés sulfonés du toluène, du butyltoluène et du butylxylène.

M. Friedel présente une note de M. Riza sur les produits résultant de la distillation sèche du sel de calcium du succinate d'éthyle acide.

Par l'action de la chaleur ce corps donne du succinate d'éthyle neutre, de l'anhydride succinique et de l'alcool éthylique. M. Riza a caractérisé l'éther neutre par son point d'ébullition (vers 217°,5) ; il l'a saponifié et isolé l'acide, qu'il a identifié avec l'acide suc-

cinique (point de fusion 180°) ; l'alcool a été caractérisé par son point d'ébullition et l'anhydride succinique par son point de fusion (119°,6).

Il se produit en même temps une petite quantité de produits pyrogénés, probablement les mêmes que ceux qui se forment par distillation sèche du succinate de calcium ou de baryum.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 39. — Action de l'anhydride acétique sur la diméthylaniline ; par MM. Frédéric REVERDIN et Ch. de LA HARPE.

Nous avons décrit, il y a quelques années, un procédé de dosage de l'aniline et de la monométhylaniline (*Bull.*, 3e série, t. 1, p. 596, et t. 2, p. 482), consistant, d'une manière générale, à faire réagir sur le mélange à doser un poids connu d'anhydride acétique et à titrer ensuite l'excès d'acide employé, l'anhydride acétique ne réagissant pas, dans les conditions où nous opérions, sur la diméthylaniline. L'aniline étant dosée à part, cette méthode permettait de déterminer d'une manière exacte la teneur en aniline, monométhylaniline et diméthylaniline d'un mélange de ces trois bases.

A la suite de cette communication, M. Giraud signalait (*Bull.*, 3e série, t. 2, p. 142) une méthode analogue employée antérieurement par lui-même, dans laquelle il trouvait avantageux de remplacer l'anhydride acétique par un mélange d'un volume de cet acide avec dix volumes de diméthylaniline ; il ajoutait que cette liqueur titrée se conserve très bien, la diméthylaniline ne réagissant aucunement sur l'anhydride acétique.

Nous disions nous-même dans le travail cité : « L'anhydride acétique est inactif envers la diméthylaniline dans les conditions où nous opérons ; lorsqu'on laisse en contact un peu longtemps et à la température ordinaire la diméthylaniline et l'anhydride acétique, il se forme déjà une petite quantité de la base dont nous avons parlé plus haut (tétraméthyldiamidodiphénylméthane). » Nous tenions, par conséquent, à contrôler par de nouvelles expériences l'exactitude de notre première observation.

Nous avons donc examiné comment se comporte, placé dans

différentes conditions, le mélange recommandé par M. Giraud pour le dosage de la monométhylaniline. Nous avons constaté que, placé dans un flacon bien bouché à l'émeri, le mélange se conserve intact pendant quelques semaines ; la partie adhérente au bouchon présente seule, au bout de quelques jours, une coloration bleuâtre qui dénote un commencement de réaction en ce point. Au bout de six semaines, le liquide du flacon commençait à jaunir ; deux mois plus tard, nous pouvions déceler par les réactions connues la présence de traces de tétraméthyldiamidodiphénylméthane, et, trois mois après, nous retirions du mélange une petite quantité de la base en question. Cette quantité est, à vrai dire, si faible que nous ne pensons pas que la réaction signalée puisse avoir une influence telle sur le titre du mélange qu'on doive rejeter la méthode citée ; son exactitude restera encore suffisante, si l'on a soin de s'entourer des précautions qui découlent nécessairement des observations suivantes.

Si l'action de l'anhydride acétique à froid sur la diméthylaniline est très lente et peu énergique lorsqu'on a soin de conserver le mélange en flacon bien bouché, comme cela doit être le cas pour une liqueur titrée, elle est par contre rapide et profonde aussitôt que le mélange est maintenu dans un flacon mal bouché ou au contact de l'air.

C'est ainsi qu'un mélange placé le 10 février dans un tube imparfaitement bouché commençait à se colorer le 22 et qu'on pouvait en retirer, le 29, une certaine quantité de base.

Un mélange semblable exposé en tube ouvert prenait, au bout de huit jours, une coloration violette et renfermait déjà une assez forte quantité de base.

Enfin lorsqu'on fait passer un courant d'air dans un mélange de diméthylaniline et d'anhydride acétique, le liquide se colore au bout de peu de temps en bleu-verdâtre, et l'on en retire, quelques jours après, jusqu'à 10 0/0 de base du poids de la diméthylaniline employée.

Un mélange de 30 grammes de diméthylaniline et 3 grammes d'anhydride acétique, abandonné à la température ordinaire dans un flacon bouché au liège, nous a donné, au bout de deux années, 4 grammes de tétraméthyldiamidodiphénylméthane.

En résumé, l'anhydride acétique réagit d'une manière très sensible à la température ordinaire et en présence de l'air sur la diméthylaniline pour donner lieu à la formation du tétraméthyldiamidodiphénylméthane.

N° 40. — Action de l'iodure de caprylo secondaire sur la triméthylamine, en solution aqueuse, en proportion équimoléculaire, à froid : formation de caprylène et d'iodhydrate de triméthylamine; par MM. H. et A. MALBOT.

Le tube qui renfermait la triméthylamine et l'iodure de capryle a été agité plusieurs fois par jour pendant une semaine, puis abandonné horizontalement pendant deux semaines. Agité ensuite plusieurs fois pendant quatre jours, il n'a plus présenté de variation sensible dans les volumes respectifs des deux couches. Il a alors été ouvert. La couche éthérée, qui était devenue surnageante pendant la réaction, a repassé en bas, par addition d'eau. Elle s'était réduite seulement de 11 à 10 centimètres. Les deux couches ont été traitées séparément.

Traitement de la couche éthérée. — Cette couche était alcaline. Un lavage à l'eau enleva l'amine, très soluble, qu'elle contenait et qui était de la triméthylamine, qui fut caractérisée par son chloroplatinate.

Après ce lavage à l'eau fut effectué un lavage à l'acide chlorhydrique, qui ne donna qu'une trace de sel.

La couche surnageante ainsi lavée avait 9 centimètres. Soumise à la distillation, elle donna un liquide incolore, qui passa au-dessous de 140° et qui redistilla à 125°. Ce liquide se combine au brome avec explosion ; c'était du caprylène.

Après la séparation du caprylène, le ballon où s'effectuait la distillation se remplit de vapeurs violettes dues à la dissociation de l'iodure de capryle, demeuré comme résidu. Le volume de cet iodure de capryle s'élevait à 6 centimètres, c'est-à-dire à un peu plus de la moitié de la quantité initiale.

Traitement de la couche aqueuse. — Une portion de la couche aqueuse a été distillée pour recueillir la triméthylamine qui n'avait pas réagi et qui fut transformée en chlorhydrate et chloroplatinate caractéristique.

Le résidu de la distillation a été agité avec un excès calculé d'oxyde d'argent. La liqueur filtrée a été distillée pour recueillir l'amine volatile mise en liberté et qui était de la triméthylamine. Le résidu de la distillation était neutre : il n'y avait donc pas d'hydrate d'ammonium quaternaire.

Dans tous ces traitements, on ne peut reconnaître la trace d'un composé caprylique qu'à une odeur très faible de beurre rance.

Conclusion. — Ainsi il ne se forme que deux produits à froid, l'iodhydrate de triméthylamine et le caprylène, tandis qu'il se

forme, en outre, à chaud, de la diméthylcaprylamine et de l'iodure de tétraméthylammonium.

La formation du caprylène à froid montre bien qu'on ne peut plus mettre l'élimination des carbures diatomiques, qui s'effectue dans les phénomènes de « reproduction » ou de « stagnation » des amines, sur le compte exclusif de la chaleur, et qu'on doit l'attribuer à une réaction directe entre l'amine et l'éther :

$$\underbrace{Az(CH^3)^3}_{\text{Triméthyl-amine.}} + \underbrace{IH,C^8H^{16}}_{\text{Éther caprylo-iodhydrique.}} = \underbrace{IHAz(CH^3)^3}_{\text{Iodhydrate de triméthylamine.}} + \underbrace{C^8H^{16}}_{\text{Caprylène.}}.$$

Cette réaction consiste dans le transport de l'hydracide de l'éther sur l'amine et dans la mise en liberté du carbure de l'éther.

Loin que la chaleur soit la cause de la production du caprylène, on peut dire qu'elle lui est contraire dans une certaine mesure, puisqu'elle favorise, à son détriment, une autre réaction, celle qui fournit la diméthylcaprylamine.

Cette seconde réaction nous paraît directe, comme la première ; elle consiste dans l'échange de deux radicaux alcooliques entre la triméthylamine et l'iodure de capryle

$$\underbrace{Az(CH^3)^3}_{\text{Triméthyl-amine.}} + \underbrace{IC^8H^{17}}_{\text{Iodure de capryle.}} = \underbrace{Az(CH^3)^2C^8H^{17}}_{\text{Diméthyl-caprylamine.}} + \underbrace{ICH^3}_{\text{Iodure de méthyle.}}.$$

N° 41. — Sur les acides butyl-toluène- et butyl-xylène-sulfoniques nitrés ; par M. E. NOELTING.

En traitant les acides sulfoniques des phénols par l'acide nitrique même dilué, on obtient, en général, non des acides sulfonitrés, mais, par élimination du groupe sulfonique, des nitrophénols. Ainsi l'acide picrique et le jaune de Martius (dinitronaphtol) sont préparés industriellement, non au moyen du phénol et de l'α-naphtol, mais au moyen de l'acide phénolsulfonique et de l'acide α-naphtolsulfonique (1.2.4). Dans les acides sulfoniques des hydrocarbures aromatiques la liaison du groupe sulfonique au noyau aromatique est plus stable, et par nitration on a réussi à préparer de nombreux acides sulfonitrés.

Il semble toutefois que, même dans ce cas, le groupe sulfo soit éliminé dans une partie de la matière, avec formation de carbure

di- ou trinitré. Ainsi M. Limpricht (1), en nitrant l'acide benzène-sulfonique, a isolé du dinitrobenzène. MM. Beilstein et Kuhlberg (2) obtinrent du dinitroluène à côté de l'acide dinitrotoluène-sulfonique, et MM. Claus et Schmidt (3) observèrent du trinitroxylène comme produit accessoire de la préparation de l'acide dinitroxylène-sulfonique. Plus l'hydrocarbure aromatique contient de chaînes latérales, plus l'élimination du groupe sulfo paraît s'effectuer facilement. La nitration de l'acide mésitylène-sulfonique ne donne de bons rendements qu'en employant des précautions spéciales, et toujours on obtient, comme produit accessoire, du mono- et surtout du dinitromésitylène (4).

J'ai fait des observations analogues en essayant de préparer les dérivés nitrés de l'acide butyltoluène-sulfonique. Ce n'est qu'en travaillant dans des conditions particulières que j'ai réussi à obtenir l'acide nitrosulfoné, et toujours il se forme simultanément, par élimination du groupe sulfo, du trinitrobutyltoluène, facilement reconnaissable à son odeur musquée intense. L'acide dinitrotoluène-sulfonique *pur* est *inodore ;* il en est de même de ses sels. L'acide butylxylène-sulfonique se comporte d'une manière tout à fait analogue.

Acide dinitrobutyltoluène-sulfonique $C^6H\begin{cases}CH^3\\C^4H^9\\SO^3H\\(AzO^2)^2\end{cases}$. — L'acide sulfonique du butyltoluène, décrit déjà il y a longtemps par MM. Kelbe et Baur (5), fut préparé d'après les indications de ces savants en chauffant le butyltoluène à 50° avec l'acide sulfurique à 100 0/0. On l'obtient encore plus rapidement en employant un acide légèrement fumant. Pour préparer l'acide libre il n'est pas nécessaire de passer par le sel de plomb ; il suffit d'ajouter au mélange une petite quantité d'eau, pour le faire cristalliser. Les cristaux sont filtrés à la trompe, lavés avec un peu d'eau et séchés sur la porcelaine poreuse. Ils sont alors suffisamment purs pour la nitration ultérieure.

Une partie de l'acide butyltoluène-sulfonique ainsi obtenu est introduite dans six à huit parties d'acide nitrique fumant à environ 85 0/0, et le mélange est abandonné pendant quelques jours à la

(1) Limpricht, *Ann. Chem.*, t. **177**, p. 63.
(2) Beilstein et Kuhlberg, *Ibid.*, t. **155**, p. 21.
(3) Claus et Em. Schmidt, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 1424.
(4) Rose, *Ann. Chem.*, t. **164**, p. 66.
(5) Kelbe et Baur, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 2560.

température ordinaire. On verse ensuite dans l'eau, qui dissout la majeure partie du produit. La solution toutefois est trouble et sent fortement le musc. La substance précipitée est soluble dans l'éther et est constituée par du trinitrobutyltoluène pas tout à fait pur. La preuve qu'elle n'est pas un acide sulfonique est donnée par son insolubilité dans l'ammoniaque. On filtre et on neutralise le liquide, d'abord par la baryte, puis par le carbonate de baryum. La solution a toujours une forte odeur musquée. On l'extrait à plusieurs reprises par l'éther et on la concentre. Ici encore le produit soluble dans l'éther est uniquement le carbure nitré. Par refroidissement on obtient une abondante cristallisation de nitrate de baryum. On filtre et on évapore de nouveau. Lorsqu'à côté du nitrate de baryum un sel organique commence à se séparer, on filtre de nouveau et on évapore les eaux-mères à sec. On reprend le résidu par l'alcool absolu, qui laisse le nitrate de baryum à l'état insoluble et on distille le dissolvant. Le produit ainsi obtenu ne contient plus que peu de matières minérales. On achève la purification par des recristallisations dans l'eau bouillante en présence de noir animal. On obtient de cette manière des lamelles blanches brillantes, très solubles dans l'eau bouillante, assez peu dans l'eau froide, extrêmement solubles dans l'alcool absolu.

L'analyse montre que c'est le sel de baryum d'un acide dinitrobutyltoluène-sulfonique, contenant de l'eau de cristallisation. Celle-ci s'échappe vers 120 à 130°.

	Trouvé.		Calculé pour $[C^6H(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2SO^3]^2Ba+7H^2O$.
H^2O	14.28	14.12	14.04
Ba	14.98	14.85	15.27
Az.....	6.33		6.24

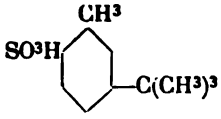
Ce sel, quand il a été bien purifié, est *absolument inodore.*

Si on le chauffe au bain-marie avec de l'acide nitrique, il se sépare du sulfate de baryum avec formation simultanée de trinitrobutyltoluène. Il suffit même de chauffer sur la flamme peu de temps dans un tube à essai avec l'acide nitrique pour dégager une odeur de musc intense.

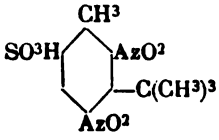
Le sel recristallisé possède quelquefois encore de l'odeur, mais elle disparaît par des lavages répétés à l'éther.

L'acide sulfonique libre, séparé du sel de baryum par la quantité théorique d'acide sulfurique, est facilement soluble dans l'eau et également inodore.

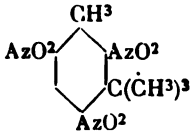
L'acide butyltoluène-sulfonique a, d'après les recherches de M. Baur, la constitution



L'acide dinitrotoluène-sulfonique ne peut avoir que la formule

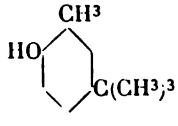


car, par remplacement du groupe sulfo par un groupe nitro, on obtient le trinitrobutyltoluène symétrique



Si au lieu d'opérer à froid on traite l'acide butyltoluène-sulfonique au bain-marie par l'acide nitrique fumant, on obtient le même acide dinitrosulfonique. Il se forme toutefois, dans ces conditions, beaucoup plus de trinitrobutyltoluène, qui est presque immédiatement pur, et montre, après cristallisation dans l'alcool, le point de fusion exact de 96 à 97°.

La preuve que l'acide butyltoluène-sulfonique a réellement la formule ci-dessus a été apportée par M. Baur de la manière suivante. Par fusion avec la potasse on obtient un butylcrésylol identique avec celui autrefois préparé par M. Effront (*D. ch. G.*, t. 12, p. 2324), et qui a sûrement la formule



L'identité fut démontrée par la comparaison des crésylols libres et de leurs dérivés dinitrés. Un butylcrésylol identique s'obtient encore en chauffant l'orthocrésylol avec l'alcool isobutylique et le chlorure de zinc. Dans cette synthèse avec le chlorure de zinc nous avons donc également une transposition du groupe isobutylé en butyle tertiaire.

Pour préparer l'acide dinitrobutyltoluène-sulfonique il n'est pas nécessaire d'isoler l'acide butyltoluène-sulfonique, mais on peut nitrer le produit direct de la sulfonation. Il se forme dans ce cas toutefois plus de butyltoluènes nitrés.

A titre d'exemple, nous décrirons l'essai suivant. Le butyltoluène fut chauffé avec trois fois et demi son poids d'acide sulfurique fumant à 15 0/0 d'anhydride au bain-marie, en ne dépassant pas 40 à 45°. Pour la nitration, on emploie un mélange d'une partie d'acide nitrique à 65 0/0 et de deux parties d'acide sulfurique à 15 0/0 d'anhydride. Sur 100 grammes du produit de la sulfonation (correspondant à 22 grammes de butyltoluène), on emploie environ 180 grammes du mélange sulfonitrique. On laisse couler lentement le premier dans le second en agitant continuellement et refoidissant avec de l'eau, et on abandonne le produit pendant un certain temps à la température ordinaire. En versant ensuite dans l'eau, il se sépare une huile, qui se prend rapidement et qu'on élimine par filtration. Si on traite ce produit encore une fois au bain-marie par le mélange sulfonitrique, on obtient du trinitrobutyltoluène chimiquement pur et fusible à 96°.

La solution acide est reprise plusieurs fois par l'éther, puis transformée en sel de baryum d'après la méthode usuelle, et le sel de baryum purifié comme ci-dessus.

Au lieu de passer par le sel de baryum, on peut aussi préparer directement le sel de sodium, en saturant la solution sulfurique additionnée d'une certaine quantité d'eau, de sel marin solide. Au bout de quelque temps, le sel de sodium se sépare en lamelles blanches brillantes. Préparé de cette manière, il montre une odeur de musc assez intense. Cette odeur, toutefois, n'appartient pas au sel pur, mais provient de trinitrobutyltoluène qui lui adhère encore. Pour l'éliminer, on dissout le sel dans l'eau, on extrait la solution à plusieurs reprises par l'éther, on évapore à sec et on reprend par l'alcool absolu, qui dissout le sel de sodium en laissant insolubles les sels minéraux. Par concentration de la solution alcoolique, le sel de sodium cristallise en lamelles légèrement colorées en jaune. On l'obtient tout à fait pur en évaporant la solution alcoolique à sec et faisant recristalliser le résidu dans l'eau, en présence de noir animal. Dans cet état, il forme de grandes lamelles, facilement solubles dans l'eau bouillante, moyennement dans l'eau froide.

L'analyse conduit à la formule d'un sel avec 3 molécules d'eau,

$$C^6H(CH^3)(C^4H^9)(AzO^2)^2(SO^3Na) + 3H^2O.$$

L'eau de cristallisation s'échappe complètement entre 120 et 130°.

	Calculé.	Trouvé.	
H^2O.....	13.7	13.52	13.65
Az pour le sel anhydre..	8.23	8.28	8.45
Na — ..	6.76	6.44	6.32

Nitration de l'acide butylxylènesulfonique. — L'acide sulfonique du butylmétaxylène se comporte d'une manière tout à fait analogue à celle de l'acide butyltoluène-sulfonique. Dans la nitration, il se forme toujours, à côté de l'acide nitrosulfonique qui est inodore, le trinitrobutylxylène de M. Baur (1). L'assertion de M. F. Valentiner (2) d'après lequel l'acide sulfonique et ses sels posséderaient une odeur de musc est donc mal fondée et repose sur une erreur d'observation. L'odeur musquée provient uniquement du carbure trinitré, formé par l'élimination du groupe sulfo, qui ne se laisse jamais éviter complètement.

Le sel de *baryum* de l'acide butylxylènesulfonique nitré est très facilement soluble dans l'eau, moyennement dans l'alcool absolu.

Le sel de *sodium* est très facilement soluble dans l'alcool absolu, moins facilement dans l'eau bouillante, dont il se sépare sous forme de lamelles brillantes.

C'est d'ailleurs un fait général que les acides sulfoniques de corps fortement odorants sont absolument inodores. On en connait de nombreux exemples, dans toutes les classes de corps. Ainsi, le benzène, le naphtalène, le nitrobenzène, l'aniline, la naphtylamine, la quinoléine, la benzaldéhyde, le phénol, le naphtol, le biiodophénol sont des corps à odeur très marquée. Leurs acides sulfoconjugués à l'état pur, n'ont pas d'odeur du tout. C'est même pour cette raison qu'on préconise l'emploi de l'acide biiodophénolsulfonique, connu dans le commerce sous le nom de sozo-iodol.

N° 42. — Note sur l'essai des minerais d'antimoine; par M. Ad. CARNOT.

L'antimoine ayant trouvé, depuis quelques années, des applications nouvelles et d'importants débouchés, l'exploitation de ses minerais est devenue beaucoup plus active que par le passé.

A l'occasion des transactions nombreuses qui se sont produites sur ses minerais, on s'est plaint, non sans raison, de l'inexacti-

(1) BAUR, *D. ch. G.*, t. 24, p. 2841.

(2) F. VALENTINER, Brevet français, n° 208872 du 15 octobre 1890.

tude des procédés d'essai généralement usités jusqu'ici. Ils donnent lieu, en effet, à des pertes fort importantes et en outre très variables, soit avec les opérateurs, soit avec la nature et la richesse des minerais.

En comparant, pour une série de minerais de teneurs variées, les résultats de l'analyse exacte et ceux de l'essai par voie sèche, fait suivant la méthode usuelle, c'est-à-dire par fusion avec carbonate de soude, charbon et limaille de fer, j'ai trouvé que l'écart descendait très rarement au-dessous de 8 ou 10 0/0, et qu'il s'élevait parfois jusqu'à 20 et 25 0/0 de la teneur véritable, surtout pour les minerais pauvres.

Après différentes tentatives pour diminuer les pertes, tout en conservant le principe de la voie sèche, j'ai pris le parti d'y renoncer, à cause de la trop grande volatilité de l'antimoine, et j'ai étudié une méthode toute différente, qui m'a fourni des résultats beaucoup plus satisfaisants. Elle consiste essentiellement à dissoudre l'antimoine par l'acide chlorhydrique, puis à le précipiter par l'étain et à le peser à l'état métallique.

Je vais donner quelques détails sur les précautions à prendre pour l'essai des minerais sulfurés et celui des minerais oxydés. J'indiquerai ensuite comment l'essai peut être complété par quelques opérations spéciales dans le cas des minerais impurs.

1° *Minerais sulfurés.* — On prend de 2 à 5 grammes de minerai suivant sa teneur présumée, de manière à opérer sur 1 gramme d'antimoine environ.

On l'attaque dans une petite fiole de verre par 50 ou 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, en chauffant au bain de sable, mais sans aller jusqu'à l'ébullition, afin d'éviter les pertes par entraînement.

Lorsque l'attaque paraît ne plus faire de progrès, on décante la liqueur claire en la faisant passer sur un filtre; on la remplace par une nouvelle quantité d'acide et on recommence à chauffer de la même façon, jusqu'à ce que le sulfure soit entièrement dissous; on renouvelle encore une fois l'acide en y ajoutant une ou deux gouttes d'acide nitrique pour parfaire l'attaque, on chauffe à 100°, puis on achève de laver la gangue insoluble avec de l'acide étendu d'eau.

Le liquides, décantés sur le même filtre, sont additionnés d'un égal volume d'eau; on y introduit une lame d'étain et on chauffe vers 80 ou 90° La précipitation commence aussitôt et elle est ordinairement bien complète au bout d'une heure et demie pour 1 gramme d'antimoine.

Le précipité est cristallin, grenu. On le lave d'abord par décan-

tation, en remplaçant le liquide par de l'acide chlorhydrique étendu, pour enlever les sels d'étain et autres, provenant de l'attaque et de la précipitation; puis on fait tomber le métal sur un filtre taré, on lave encore quelques instants avec de l'eau chaude et on termine avec un peu d'alcool; on sèche à 100° et on pèse sur le filtre l'antimoine métallique. Il n'y a, dans l'opération ainsi conduite, ni perte ni oxydation sensible.

La teneur s'obtient ainsi en peu de temps et avec exactitude; dans plusieurs expériences, faites avec de la stibine pure mêlée de quartz, j'ai pu m'assurer que les écarts ne dépassaient pas un centigramme au plus, c'est-à-dire un centième de la teneur vraie.

2° *Minerais oxydés.* — Les minerais oxydés d'antimoine, souvent mêlés de minerais sulfurés qui n'ont pas encore été complètement transformés par les agents atmosphériques, sont parfois difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique concentré. Avec de semblables minerais, on est exposé, soit à des pertes notables par volatilisation, soit à une dissolution incomplète de l'antimoine.

J'ai pensé qu'on pourrait assez aisément ramener les oxydes à l'état de sulfures facilement attaquables, en les chauffant doucement dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, suivant la méthode que j'ai autrefois recommandée pour la production des sulfures métalliques (1). Dans le cas actuel, la meilleure disposition m'a paru être la suivante :

Le minerai, en poudre très fine, est versé dans une petite fiole à fond plat, où une quantité de 2 à 5 grammes forme une couche peu épaisse et perméable au gaz. On fait descendre jusque près du minerai, en le soutenant au moyen d'un bouchon qui repose sur le col de la fiole, un tube coudé par lequel arrive un courant d'hydrogène sulfuré sec (appareil de Kipp avec sulfure de fer et acide chlorhydrique, éprouvette remplie de chlorure de calcium desséché); on pose la fiole sur une toile métallique, à 4 ou 5 centimètres au-dessus de la flamme d'un brûleur Bunsen à couronne, de manière à ne pas dépasser une température de 300° et à ne produire aucune volatilisation du sulfure d'antimoine. Le minerai demeure pulvérulent et se trouve pénétré par le gaz sulfhydrique, qui agit à la fois comme réducteur et comme sulfurant. On renouvelle d'ailleurs les surfaces en agitant la fiole de temps en temps Il se produit un peu de vapeur d'eau et de soufre, qui se condensent sur les parois supérieures. La transformation de l'oxyde en

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 21 juillet 1879.

sulfure est complète dans l'espace d'une heure, sans que l'on ait, pour ainsi dire, à s'en occuper.

Après refroidissement, la même fiole sert à l'attaque du minerai sulfuré par l'acide chlorhydrique concentré ; puis on procède à la précipitation et à la pesée de l'antimoine, comme dans le cas précédent.

L'expérience a montré que la quantité d'antimoine restée indissoute est tout à fait insignifiante.

3° *Minerai contenant du fer, du plomb, de l'arsenic.* — Il arrive souvent que les minerais d'antimoine contiennent du *fer*, non seulement à l'état d'oxyde ou à l'état de pyrite, mais aussi à l'état de protosulfure, en combinaison avec le sulfure d'antimoine et soluble avec lui dans l'acide chlorhydrique. Sa présence, même en quantité importante, n'apporte aucune complication dans l'essai par la méthode précédente, car la portion qui s'est dissoute n'est pas précipitée par la lame d'étain et ne gêne en aucune façon le dépôt de l'antimoine métallique.

La présence du *zinc*, d'ailleurs très rare dans ces minerais, n'occasionne non plus aucune difficulté.

Le *plomb* se rencontre, à l'état de sulfure ou d'oxyde, dans quelques variétés de minerais d'antimoine. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et son chlorure peut cristalliser en partie pendant le refroidissement de la liqueur ; une autre partie du métal se dépose sur la lame d'étain et occasionne alors une surcharge dans le poids de l'antimoine. On peut facilement constater la présence du plomb dans le précipité et même en estimer la quantité, en le transformant en sulfure au moyen d'une solution de sulfure de sodium jaune (préparé par ébullition de monosulfure avec de la fleur de soufre) ; si l'on chauffe vers 50 ou 60° la poudre métallique dans la solution de polysulfure, on voit l'antimoine se dissoudre rapidement et l'on a un résidu de sulfure de plomb, qu'on lave, sèche et pèse. Les 86/100 du poids de ce sulfure représentent le poids du plomb métallique correspondant; mais comme, pendant la dessiccation, le plomb éprouve ordinairement une oxydation très sensible, on peut prendre les 9/10 du poids du sulfure de plomb comme limite supérieure de la correction à faire sur le poids de l'antimoine.

Il est rare de trouver de l'*arsenic* en quantité notable dans les minerais sulfurés ou oxydés de l'antimoine, auxquels il fait perdre beaucoup de leur valeur. Lorsque le cas se présente, l'arsenic accompagne l'antimoine dans sa précipitation. Il est plus intéressant de constater qualitativement sa présence que de corriger d'une

quantité presque négligeable le dosage de l'antimoine. On y arrive en chauffant la poudre métallique avec une solution de potasse concentrée, à laquelle on ajoute à la fin une goutte d'hypochlorite, afin de dissoudre tout l'arsenic; on attaque en même temps une quantité très faible d'antimoine; la liqueur est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique et soumise à un courant d'hydrogène sulfuré. S'il se forme rapidement un dépôt rouge, on le sépare par filtration, puis on observe si la solution, saturée de nouveau d'hydrogène sulfuré, donne lentement un précipité jaune, attestant la présence de l'arsenic.

Ces dernières recherches ne font pas partie de l'essai proprement dit et n'ont lieu de s'appliquer que par exception; par exemple, à des minerais nouveaux, de provenance inconnue, ou dont les qualités n'ont pas encore été étudiées. Quant aux minerais déjà connus, il suffit de déterminer leur teneur par l'opération simple et rapide, que j'ai décrite en commençant.

N° 43. — Réduction des nitrates des amines aromatiques et transformation de celles-ci en hydrocarbures chlorés; par MM. H. PRUD'HOMME et C. RABAUT.

Sandmeyer a montré qu'en chauffant avec une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, les chlorures des dérivés diazoïques des amines aromatiques, celles-ci se transforment en hydrocarbures chlorés correspondants.

L'aniline donne le monochlorobenzène; les phénylène-diamines, les dichlorobenzènes, etc.

D'autre part, Moehlau a établi que les nitrates des mêmes amines, traités par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, sont réduits à l'état de dérivés diazoïques.

Nous avons combiné ces deux réactions en une seule, en faisant réagir directement le chlorure cuivreux sur les nitrates des amines aromatiques.

Aniline. — A une solution aqueuse de nitrate d'aniline on ajoute une solution à 25 0/0 de Cu^2Cl^2 dans HCl, et on chauffe doucement. Il se produit quelques vapeurs nitreuses et un dégagement abondant d'azote; la température s'élevant graduellement, il distille avec la vapeur d'eau une petite quantité de benzine et une huile, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium fondu. Soumise à la distillation, elle donne du monochlorobenzène bouillant à 132° et un corps bouillant à 173°, qui cristallise par le refroidissement : les cristaux fondent à 55°. C'est donc du paradichlorobenzène. Les

réactions qui donnent naissance au monochlorobenzène peuvent s'écrire :

$$C^6H^5.AzH^2.AzO^3H + Cu^2Cl^2 + 3HCl = C^6H^5.Az^2Cl + 2CuCl^2 + 3H^2O,$$

$$C^6H^5.Az^2Cl.Cu^2Cl^2 = C^6H^5Cl + Az^2 + Cu^2Cl^2.$$

Dans la seconde phase, il se forme un sel double de $C^6H^5.Az^2Cl$ et de Cu^2Cl^2 qui se décompose par la chaleur.

La production de dichlorobenzène semblerait répondre à l'équation :

$$C^6H^5.Az^2Cl + 2CuCl^2 = C^6H^4Cl^2 + Az^2 + HCl + Cu^2Cl^2.$$

Nous avons donc été conduits à essayer directement l'action de $CuCl^2$ sur le chlorure de diazobenzène. A 1 molécule de ce dernier en solution aqueuse on ajoute 2 molécules de $CuCl^2$ cristallisé et on chauffe jusqu'à l'ébullition. Il distille du benzène en petite quantité, mais il ne forme que du monochlorobenzène sans traces de dichloro. En traitant par la benzine le résidu de la distillation on en retire du phénol, provenant de la décomposition bien connue du chlorure de diazobenzène par l'eau bouillante.

Les chlorures chromique, ferrique, zincique, etc. agissent d'une manière analogue sur le chlorure de diazobenzène.

La formation de dichlorobenzène peut être reliée à celle de benzine qui a été constatée et s'exprimer ainsi :

$$2Cu^2Cl^2 + 6HCl + \begin{matrix} C^6H^5.AzH^2.AzO^3H \\ C^6H^5.AzH^2.AzO^3H \end{matrix} = C^6H^6 + C^6H^4\begin{matrix} Az^2Cl \\ Az^2Cl \end{matrix} + 4CuCl^2 + 6H^2O.$$

$$C^6H^4\begin{matrix} Az^2ClCu^2Cl^2 \\ Az^2ClCu^2Cl^2 \end{matrix} = C^6H^4Cl^2 + Az^4 + 2Cu^2Cl^2.$$

De plus quand on chauffe une solution de chlorure de diazobenzène, il est facile de constater qu'il se forme toujours du *chlorhydrate d'amido-azobenzène* (teinture en jaune de la soie, sel violet par évaporation, point de fusion, 123°, de la base précipitée, etc.). L'amido-azobenzène, en présence des réducteurs énergiques, se scinde en aniline et paraphénylène-diamine, dont la présence est nécessaire et suffisante pour expliquer la formation du paradichlorobenzène.

Le chlorure cuivreux peut être remplacé par un autre chlorure, réducteur très énergique, le *chlorure chromeux* hydraté. Par contre, les chlorures ferreux et stanneux ne déterminent pas la réduction des nitrates, mais agissent sur le chlorure de diazobenzène. Avec le dernier l'action est très spéciale : il se fait du phénol, mais le produit principal de la réaction est un corps passant à 160-162°, et qui a fait explosion à la fin de la distillation. Par l'action du formiate d'étain sur le formiate de diazobenzène, Gasiorowski et

Wayss ont obtenu un corps azoté bouillant vers 165° et se décomposant parfois avec explosion (*Bull. Soc. chim.* 1886, t. **45**, p. 583).

La méthode de réduction des nitrates des amines aromatiques par Cu^2Cl^2 (ou $CrCl^2$) est générale et a l'avantage de donner, presque toujours du premier jet, des produits chlorés purs par entraînement dans la vapeur d'eau.

Métanitraniline (1 mol. et 1 mol. AzO^3H). — Cristaux fondant à 45° (métanitrochlorobenzène).

Paranitraniline. — Très beau corps blanc, à odeur rappelant celle de l'essence d'amandes amères, fondant à 83° (paranitrochlorobenzène).

Orthotoluidine. — Produit bouillant à 159-160° (orthochlorotoluène).

Paratoluidine. — Corps liquide se prenant en masse à 0° et fondant à 6-7° (parachlorotoluène).

α-Naphtylamine. — Produit bouillant à 260-262° (α-chloronaphtalène). Vers la fin de l'opération il passe un produit solide, en aiguilles, fondant à 61-62°, qui pourrait être le δ-dichloronaphtalène de M. Clève (*Bull. Soc. chim.*, 1878, t. **29**, p. 415).

β-Naphtylamine. — Très jolis cristaux nacrés fondant invariablement, quel que soit le mode de purification, à 59-60° et distillant à 252-255° (β-chloronaphtalène). Les auteurs, qui ont préparé ce corps, par l'action de PCl^5 sur le β-naphtol, lui assignent pour point de fusion 53 ou 56°. Liebermann, en faisant bouillir le sulfate de diazonaphtalène avec HCl fumant, a obtenu un produit fondant à 61°.

Paraphénylène-diamine (1 mol. et 2 mol. AzO^3H). — Cristaux blancs fondant à 54-55° (paradichlorobenzène).

Benzidine (1 mol. et 2 mol. AzO^3H). — Corps cristallisé, difficilement entraînable par la vapeur d'eau; fond à 148-149° (paradichlorodiphényle).

(Travail fait au laboratoire de M. Schützenberger au Collège de France).

N° 44. — Nouvelle synthèse de l'acide tartrique; par M. P. GENVRESSE.

On sait que MM. Perkin et Duppa ont obtenu de l'acide tartrique en traitant par l'hydrate d'oxyde d'argent l'acide dibromosuccinique. Quelque temps après, M. Maxwell Simpson, ayant préparé l'acide succinique en faisant réagir la potasse sur le dicyanure d'éthylène, a donné le moyen de faire la synthèse totale de l'acide

tartrique. M. Jungfleisch s'en est inspiré dans ses importants travaux sur ce composé.

Mais il ne paraît pas que l'acide tartrique, qui se trouve souvent en grande quantité dans la nature, ait pu se produire de cette manière. Il pouvait être intéressant de tenter une nouvelle synthèse en se plaçant dans des conditions qui pourraient être celles de la nature. L'acide tartrique dont la formule est

$$CO^2H\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H,$$

est à la fois : deux fois acide et deux fois alcool. La formule de l'acide glyoxylique étant $CHO\text{-}CO^2H$, ne pourrait-on point en l'hydrogénant doubler sa molécule, comme on l'a fait pour l'acétone et pour l'aldéhyde benzoïque. En présence de l'hydrogène naissant, l'acétone se convertit en partie en pinacone et l'aldéhyde benzoïque en hydrobenzoïne.

Telles sont les considérations qui m'ont amené à tenter ce travail, et je suis heureux d'avoir pu y réussir.

J'ai traité l'acide glyoxylique par la poudre de zinc en présence de l'acide acétique étendu de son poids d'eau, d'abord à la température ordinaire et ensuite au bain-marie. Je n'ajoutais que peu à peu la poudre de zinc dans le mélange des deux acides. Les proportions étaient d'une molécule d'acide glyoxylique pour deux de zinc et trois d'acide acétique.

La liqueur, filtrée pour la débarrasser du zinc non attaqué, a été ensuite traitée par le carbonate de potasse; il s'est précipité du carbonate de zinc ; ce corps ayant été isolé, j'ai ajouté à la liqueur potassique du chlorure de calcium; un précipité blanc s'est formé peu à peu, présentant tous les caractères du racémate de calcium; en effet, il se dissout dans l'acide chlorhydrique et il en est immédiatement reprécipité par l'ammoniaque; il argente le verre sous l'influence d'une douce chaleur, lorsqu'on le mélange avec de l'ammoniaque et du nitrate d'argent; il se reforme à la longue, lorsqu'on traite la liqueur primitive par le sulfate de chaux.

Les résultats donnés par l'analyse conduisent à la même conclusion.

Dosage de l'eau de cristallisation.

	gr
Matière	0,457
H^2O	0,127

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$.
H^2O	27.79	27.69

Dosage du calcium.

	gr
Matière desséchée à 200°	0,321
SO^4Ca	0,228

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4O^6Ca + 4H^2O$.
Ca	20.6	21.1

Si j'avais eu affaire à du glycolate de calcium, j'aurais à peu près trouvé les mêmes résultats; mais j'opérais en liqueur très étendue, et de plus le glycolate de calcium perd son eau de cristallisation bien avant 200° et je me suis assuré que même à 175° le corps précédent ne la perdait point tout entière.

Cependant, afin d'être complètement rassuré à ce sujet, j'ai isolé l'acide. J'ai pour cela traité le précipité par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique, l'acide sulfurique étant étendu d'eau. L'acide a été mis en liberté, et du sulfate de calcium s'est formé. La liqueur filtrée, pour la débarrasser du sulfate de calcium a été abandonnée pendant plusieurs jours sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique; il s'est, pendant l'intervalle, déposé un peu de sulfate de calcium que j'ai enlevé; j'ai ensuite obtenu de beaux cristaux qui ont été identifiés avec l'acide racémique et par des mesures d'angles et par l'analyse.

Les résultats obtenus avec le goniomètre se sont trouvés conformes à ceux qui ont été donnés par de La Provostaye (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. 8. p. 135) et par M. Rammelsberg (*Handbuch. der Krystallogr. Chemie*, t. 2, p. 101)

	Mesuré.	Mesuré par de La Provostaye.
g^1h^1	119°54′	119°21′
g^1m	153°	152°54′
g^1t	129°45′	129°51′
g^1e^1	123°18′	123°32′
o^1e^1	128°10′	

Combustion.

	gr
Matière desséchée à 100°	0,217
H^2O	0,081
CO^2	0,2505

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^6O^6$.
H	4.3	4.0
C	31.47	32.0

J'ajouterai, en outre, que l'acide précédent n'est point hygrométrique, comme l'est l'acide glycolique. Sa solution ne dévie point le plan de polarisation.

En traitant par l'hydrogène naissant l'acide glyoxylique, j'ai donc obtenu de l'acide racémique; le sel et l'acide présentent tous les caractères du racémate de calcium et de l'acide racémique et n'en diffèrent sous aucun rapport.

En terminant, je dirai qu'il n'est pas impossible que dans la nature l'acide tartrique se forme de cette manière.

(Ce travail a été fait au laboratoire de M. Friedel à la Sorbonne).

N° 45. — Note sur le dosage de la potasse; par **MM. Ferdinand JEAN** et **TRILLAT.**

Le dosage de la potasse se rencontrant fréquemment dans les analyses d'engrais, on a cherché à simplifier ce dosage de façon à le rendre plus rapide. A cet effet, la solution aqueuse de l'engrais est portée à l'ébullition avec un léger excès de soude pour chasser l'ammoniaque, filtrée au besoin, acidulée par l'acide chlorhydrique et évaporée à consistance sirupeuse en présence d'un excès de bichlorure de platine. La masse, reprise par l'alcool et l'éther, est filtrée. Après lavage à l'alcool et l'éther pour séparer les chlorures doubles solubles du chloroplatinate potassique insoluble, le sel de platine est dissous dans l'eau bouillante, puis traité à chaud par une solution alcaline de formiate de soude qui réduit le platine sous forme d'une poudre noire que l'on recueille sur un filtre. Après l'avoir lavé à l'eau bouillante acidulée, on la calcine et on la pèse. Un simple calcul donne la potasse correspondante.

Le formiate de soude est un réactif assez incertain parce qu'il se conserve mal; la réduction du platine est quelquefois lente et détermine sur les parois de la capsule un dépôt adhérent qu'il est souvent difficile de détacher en totalité. Nous évitons ces inconvénients en employant pour la réduction de la solution de chloroplatinate de potasse quelques gouttes d'une solution d'aldéhyde formique que l'on verse dans la solution rendue alcaline par la soude. La réduction s'obtient presque immédiatement et si l'on a le soin de remuer la solution avec une baguette de verre pendant le chauffage, tout le platine se précipite en flocons noirs non adhérents aux parois du vase et qu'il est facile de recueillir.

Comme la solution d'aldéhyde formique se conserve facilement, ce réducteur extrêmement actif nous paraît devoir être employé de préférence au formiate de soude.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un azoture de lithium ; L. OUVRARD (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 120). — A l'occasion de la communication de M. Maquenne sur l'absorption de l'azote par le baryum (*Bull.*, (3), t. **7**, p. 18), l'auteur signale quelques résultats obtenus en faisant passer un courant d'azote sur du lithium chauffé au rouge sombre. Le métal devient incandescent, augmente de volume. Après refroidissement, on trouve une masse spongieuse, noire, qui, mise au contact de l'eau, dégage fort peu d'hydrogène, mais de l'ammoniaque en abondance. Chauffée dans l'hydrogène, elle dégage également de l'ammoniaque.

L'augmentation de poids du métal, ainsi que l'analyse du produit formé, permet d'assigner à celui-ci la formule $AzLi^3$. P. A.

Sur la forme cristalline du chromate de calcium ; G. WYROUBOFF (*Bull. soc. min.*, t. **14**, p. 203). — L'auteur n'a pu obtenir le sel à $2H^2O$ décrit par Siewert (*Zeits. f. Ges. Nat. Wiss.*, t. **19**, p. 11) (1) ; par évaporation à 60° d'une solution de chromate de calcium il a vu se former de beaux cristaux jaune-brun, très brillants, atteignant 1 centimètre ; par évaporation à froid, les mêmes cristaux prennent naissance, mais ils sont beaucoup moins nets. Ce sel a pour formule $CrO^4Ca.H^2O$; sa densité est 2,793. A 20° il se dissout à raison de 21,9 parties de sel dans 100 d'eau. Chauffé, il devient rouge et perd son eau (complètement à 300°) ; le sel deshydraté est très peu soluble dans l'eau ; il ne reprend son eau de cristallisation que très lentement.

Les cristaux dérivent d'un prisme orthorhombique dans lequel $a : b : c = 0{,}9977 : 1 : 0{,}7995$. La base p est en général prédominante ; on remarque, en outre, les faces $b^{1/4}$ $b^{1/2}$ g^3 c^1 ($b^{1/2}$ $b^{1/6}$ h^1).

L. B.

(1) Et par M. Terreil (In Moissan, *Encycl. chim.*, t. **3**, 9e cahier, p. 289). (*N. de la R.*)

Sur la recherche du gaz sulfureux et sur un nouveau procédé permettant de caractériser microchimiquement ce composé ; G. DENIGÈS (*Journ. pharm.*, 5e série, t. **24**, p. 289). — On utilise la formation du sulfite double de cadmium et d'aniline, corps cristallisé très peu soluble, décrit par l'auteur (*Thèse*, Paris 1891). Une solution saturée d'azotate de cadmium est étendue au 20e avec une solution d'aniline renfermant 20 à 25 grammes de cette base par litre. Au moment de faire un essai, on prend un peu de ce liquide et on l'acidule par 1/100 environ de son volume d'acide acétique. Une goutte de la liqueur ainsi préparée étant introduite dans une atmosphère contenant tant soit peu d'anhydride sulfureux, se recouvre très vite d'un enduit blanc, qui se montre au microscope formé de lamelles hexagonales régulières très nettes. L. B.

Sur un nouvel hydrate de carbonate de potassium ; J. MOREL (*Bull. soc. min.*, t. **15**, p. 7). — Cet hydrate s'est formé spontanément par le refroidissement au-dessous de 10° d'une solution assez concentrée et chaude de carbonate de potassium ; du jour au lendemain, le sel s'est déposé en une masse d'aiguilles ou de petits prismes enchevêtrés ; par un refroidissement ménagé, on a pu obtenir des lamelles allongées, d'aspect hexagonal, mais appartenant en réalité au système orthorhombique ; le rapport des axes est $a : b : c = 0{,}744 : 1 : 0{,}384$. Faces : $m\ e^1$. La composition répond à la formule $CO^3K^2 + 3H^2O$; les cristaux sont stables à l'air, même légèrement humide ; ils se dissolvent lentement dans l'eau froide, très rapidement à 60°.

L. B.

Sur la forme cristalline de l'oxyde de zinc hydraté ; J. MOREL (*Bull. soc. min.*, t. **15**, p. 9). — L'auteur a eu l'occasion d'examiner des cristaux d'hydrate zincique $Zn(OH)^2$ obtenus par l'action lente d'un couple zinc-cuivre sur une solution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque. Ils affectaient la forme de petits prismes orthorhombiques avec les faces $m\ e^1$, parfois accompagnées de $h^1\ g^1\ a^1$; les faces m sont striées longitudinalement. Les rapports des axes sont $a : b : c = 0{,}6045 : 1 : 0{,}3445$. Ces mesures concordent avec celles de M. Cornu (*Ann. chim. phys.*, 3e série, t. **22**, p. 31) et aussi, malgré une divergence apparente, avec celles de Nicklès (*Bull.*, t. **5**, p. 64), lequel avait le premier décrit les cristaux d'hydrate zincique. L. B.

Sur la reproduction de la dolomie ; L. BOURGEOIS et H. TRAUBE. — L'un des auteurs a fait connaître (*Bull.*, 2e série, t. **47**, p. 81) un procédé qui permet d'obtenir par voie humide un certain nombre de carbonates identiques avec ceux de la nature; on arrive à ce résultat en chauffant à 130° un sel métallique avec une solution aqueuse d'urée en proportion équivalente. Appliqué à l'obtention des carbonates de la série magnésienne, ce procédé fournit des résultats peu satisfaisants, à cause de l'action dissolvante exercée par les sels ammoniacaux qui s'engendrent dans la réaction. On pouvait espérer un plus heureux rendement si l'on remplaçait l'urée par du cyanate de potassium qui, à molécule égale, engendre deux fois moins de sel ammoniacal. Les auteurs ont appliqué le procédé ainsi modifié à la reproduction de la dolomie. Par l'action vers 130° du cyanate de potassium sur une solution de chlorures de calcium et de magnésium en proportions équimoléculaires, ils ont vu se former des aiguilles d'aragonite et aussi des rhomboèdres très abondants. Ceux-ci, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique étendu et froid, ne sont attaqués que très lentement; ils résistent parfaitement à celle de l'acide acétique. Après ce traitement ils ont été soumis à l'analyse ; d'après celle-ci, on est en présence d'une dolomie un peu plus magnésienne que la dolomie normale $CO^3Ca.CO^3Mg$ (24.2 0/0 de magnésie au lieu de 21.7) ou peut-être, d'un mélange de dolomie normale avec un peu de giobertite. L. B.

Le chlorure de sodium dans les plantes ; Pierre LESAGE (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 143). — L'auteur avait déjà montré (*C. R.*, t. **109**, p. 204) les modifications anatomiques qui affectent les plantes du bord de la mer, comparées à celles de même espèce qui remontent vers l'intérieur des terres. Les mêmes modifications se produisent sur les plantes arrosées d'eau de mer diluée, ou de solutions de chlorure de sodium.

Les recherches actuelles démontrent par l'analyse que les éléments du chlorure de sodium sont *absorbés* par les plantes arrosées avec des solutions de sel marin. P. A.

L'ammoniaque dans les eaux de pluie et dans l'atmosphère ; A. MÜNTZ (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 184). — Répondant aux observations de M. Albert-Lévy [*Bull.* (3), t. **7**, p. 157] au sujet de son travail sur l'ammoniaque des pluies et de l'atmosphère des régions tropicales [*Bull.* (3), t. **7**, p. 157] l'auteur fait remarquer que les fortes teneurs en ammoniaque signalées

dans nos régions par M. Albert-Lévy se rapportent toutes à l'atmosphère des villes, où des causes nombreuses augmentent la quantité d'ammoniaque dans des proportions considérables, comme le montre le tableau suivant extrait des travaux d'Angus Smitth :

	Ammoniaque par litre d'eau de pluie.
	mgr
Angleterre, dans les campagnes (moyenne).....	0,97
— dans les villes (moyenne).....	5,14
Écosse, dans les campagnes (moyenne).....	0,53
— dans les villes (moyenne).....	3,81
— Glasgow (moyenne).....	9,06
etc., etc.	P. A.

Action de l'oxyde de carbone sur le fer et le manganèse; GÜNTZ (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 115). — Les essais ont été faits avec des métaux provenant de la distillation de leurs amalgames dans le vide et à basse température (250-280°).

Le *fer*, vers le rouge neutre, semble absorber de l'oxyde de carbone; il noircit par un dépôt de charbon; de l'acide carbonique se dégage, mais en faible quantité. M. Schützenberger avait déjà reconnu que l'affinité du fer pour le carbone détermine la décomposition de l'oxyde de carbone en carbone et acide carbonique.

Le *manganèse* réagit encore plus vivement : « du manganèse pur, préparé par distillation dans le vide de l'amalgame préparé par électrolyse du chlorure de manganèse, fut chauffé vers 400° dans un tube de verre dans un courant d'oxyde de carbone pur. On constate que, à un moment déterminé, le manganèse rougit en un point; on cesse alors de chauffer et on augmente la vitesse du courant de CO; le manganèse brûle dans le courant gazeux et la chaleur dégagée suffit pour porter le métal au rouge blanc; en même temps, l'oxyde de carbone est absorbé totalement, si rapide que soit le courant gazeux; il se produit même, tellement l'absorption de CO est rapide et complète, un vide partiel dans l'appareil. »

Au lieu d'admettre la formation d'un *manganèse-carbonyle*, il est plus logique de supposer que le manganèse décompose le gaz suivant l'équation

$$Mn + CO = MnO + C.$$

Cette réaction dégage $34^{cal},5$ ce qui explique le dégagement considérable de chaleur qui se produit dans la réaction. D'ailleurs on peut prouver la formation de MnO et du carbone, car en attaquant le produit obtenu par un acide étendu, on obtient un sel manga-

neux, et du carbone très divisé, combustible sans résidu. Il se dégage, pendant l'attaque de l'acide, un peu d'hydrogène provenant du manganèse non attaqué. Cet hydrogène a une odeur caractéristique, assez agréable, due probablement à des carbures d'hydrogène provenant de l'action de l'acide sur le carbure de manganèse formé en petite quantité :

Cette action du manganèse sur l'oxyde de carbone permet d'expliquer ce qui se passe avec le fer.

Au contact du fer divisé on a la réaction

$$Fe + CO = FeO + C.$$

L'oxyde de carbone en excès réduit une partie de FeO formé, ce qui explique la présence constante de CO^2 dans le gaz et de FeO dans le fer métallique.

Avec le manganèse, la réaction est plus simple parce que l'oxyde de carbone n'a aucune action sur MnO.

On peut remarquer qu'à très haute température, les protoxydes de manganèse et de fer, chauffés avec du charbon, donnent le métal et de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire la réaction inverse de celle qui se passe à 500°.

Toutes ces réactions doivent se passer dans la métallurgie du fer : « dans une certaine zone du haut-fourneau, le fer spongieux, rencontrant de l'oxyde de carbone, s'oxyde en donnant du carbone et du protoxyde de fer; dans une autre zone, cet oxyde de fer est réduit par l'oxyde de carbone pour donner du fer et de l'acide carbonique, et, finalement, en passant dans les zones chaudes du haut-fourneau, le fer, au contact de carbone très divisé, se carbure avec facilité ». P. A.

Sur un nouvel acide gras non saturé de la série $C^nH^{2n-4}O^2$; **A. ARNAUD** (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 79). — Un arbuste fort répandu au Guatemala, appartenant au genre *Picramnia* ou *Tariri* (Aublet), famille des Limarulées, donne une graine de la grosseur d'un grain de café qui renferme jusqu'à 67 0/0 de matière grasse, qu'on extrait facilement par le sulfure de carbone et qui fond à 47°.

Cette graisse est, au moment de l'extraction, légèrement colorée en jaune; mais elle se purifie facilement par cristallisation dans l'éther bouillant.

Les alcalis la saponifient facilement en donnant 95 0/0 d'acide gras et une quantité de glycérine correspondant à un triglycéride.

L'acide fond à 50°,5 et présente les caractères de solubilité des acides gras. Sa composition répond à la formule $C^{18}H^{32}O^2$.

Le *sel de potassium* $C^{18}H^{31}KO^2$ est peu soluble dans l'alcool froid à 98° (2,48 0/0 à 15°).

Le *sel d'argent*, obtenu par double décomposition entre le sel de potassium et l'azotate d'argent, est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, $C^{18}H^{31}AgO^2$.

L'*acide taririque* donne des dérivés d'addition.

Quand on fait agir le brome sur la dissolution chloroformique de l'acide taririque, en ayant soin d'empêcher tout échauffement, on obtient surtout le *dérivé dibromé* $C^{18}H^{32}Br^2O^2$, et l'on ne constate alors aucun dégagement d'acide bromhydrique.

Cet acide bromé fond à 32° et se solidifie en une masse cristalline, très soluble dans le chloroforme, l'alcool et l'éther; on ne peut l'obtenir cristallisé de ces dissolvants qu'en les enlevant en totalité. Le sel de potassium de cet acide cristallise facilement par refroidissement de sa solution dans l'alcool absolu, en longues aiguilles, extrêmement déliquescentes, et a pour composition $C^{18}H^{31}KBr^2O^2$.

Le dérivé tétrabromé s'obtient en faisant réagir directement le brome en quantité calculée sur l'acide taririque en poudre : il y a production de chaleur et dégagement d'un peu d'acide bromhydrique, provenant d'une réaction secondaire; le produit principal, l'*acide taririque tétrabromé* $C^{18}H^{32}Br^4O^2$, peut être facilement séparé par cristallisation du produit brut de la réaction dans l'alcool fort; il constitue de petits cristaux brillants qui fondent à 125° et possèdent une consistance cireuse toute particulière.

La graisse de tariri est donc bien, d'après ce qui précède, un triglycéride de la formule $C^3H^5(C^{18}H^{31}O^2)^3$.

L'acide taririque est isomère de l'*acide stéarolique* obtenu par Owerbeck en faisant agir successivement le brome et la potasse alcoolique sur l'acide oléique. Mais l'acide stéarolique fond à 46°,5, et ces deux acides diffèrent par leur forme cristalline, la solubilité de leurs sels et par les propriétés de leurs dérivés bromés.

Mais tous deux ont des propriétés communes. Ils ne fixent pas l'hydrogène naissant; ils ne s'oxydent pas à l'air comme les acides de la série oléique; enfin les deux premiers atomes de brome se fixent à froid ou dans l'obscurité; les deux derniers demandent l'intervention de la chaleur ou de la lumière solaire. P. A.

Sur la formation des dextrines; P. PETIT (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 76). — On a examiné quelle était l'influence de la

dose d'acide azotique et du temps de chauffe sur les propriétés des dextrines obtenues par le procédé de Payen.

La fécule, humectée de 30 0/0 de son poids d'eau, était empâtée avec l'acide, séchée à 50°, tamisée et chauffée à 125°. Les doses d'acide variaient de 0,2 à 2 0/0; le temps de chauffe, d'une à quatre heures.

Pour analyser les dextrines ainsi préparées, on s'est appuyé sur les faits suivants, vérifiés sur un mélange de poids connus d'amidon, de dextrine et de glucose:

1° En faisant digérer ce mélange avec de l'eau, à 40-50°, pendant une demi-heure, on dissout tout le glucose et la dextrine; l'amidon, recueilli sur un filtre taré et séché avec ménagements, représente intégralement l'amidon employé.

2° Le pouvoir rotatoire de la solution correspond exactement à la somme des pouvoirs rotatoires du glucose et de la dextrine.

3° Si l'on fait fermenter la solution, après l'avoir additionnée de phosphate d'ammoniaque et de sulfate de potasse, puis stérilisée et ensemencée avec de la levure pure, la perte de pouvoir rotatoire indique exactement la dose de glucose introduite, et le liquide fermenté n'agit plus sur la liqueur de Fehling.

Le tableau suivant indique d'une part les quantités de glucose et les proportions d'amidon non transformé :

Dose d'acide pour 100.	Temps de chauffe. 1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	Amidon non transformé pour 1 gr. de dextrine.
0,2.....	3,9	5,06	3,6	2,8	0,003
0,3.....	7,2	5,3	3,6	3,0	0,002
0,5.....	7,3	6,07	4,2	3,1	0,001
0,8.....	8,06	6,3	4,5	4,0	traces
2,0.....	9,5	7,1	5,4	4,5	traces

Ce tableau montre que le pouvoir réducteur diminue quand la durée de la chauffe augmente, qu'il s'accroît lorsque la dose d'acide augmente.

D'autres essais, faits à diverses températures, entre 100 et 140°, ont montré également qu'à dose d'acide égale la diminution du pouvoir réducteur était d'autant plus rapide que la température était plus élevée, et que ce pouvoir réducteur augmentait aussi plus rapidement, pour une même dose d'acide et un même temps de chauffe, lorsque la température était plus élevée.

Les dextrines du commerce ont un pouvoir réducteur pour ainsi dire nul ; cela tient à ce que les fabricants chauffent pendant très longtemps, jusqu'à soixante-dix heures.

Il est à remarquer ce fait singulier qu'après fermentation, quelle que soit sa durée, les solutions des diverses dextrines conservent un pouvoir réducteur qui est en moyenne les deux tiers du pouvoir réducteur avant fermentation.

Il y a, dans les dextrines préparées par le procédé de Payen, une matière réductrice, non fermentescible, qui se produit à côté du glucose. La quantité de glucose formée est d'autant plus faible que le temps de chauffe est plus long.

Cette matière non fermentescible serait à rapprocher de la *gallétine* de MM. Scheibler et Mittelmeier. P. A.

Sur la mannite monosodée; R. de FORCRAND (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 226). — On ajoute à 1 molécule de mannite 1 atome de sodium dissous dans 5 à 6 molécules d'alcool éthylique absolu. On fait bouillir pendant huit à dix heures au réfrigérant ascendant. Le rendement est théorique.

La chaleur de dissolution dans l'eau (4 lit.) est $4^{cal},86$ à 11°.

A la même température, la mannite donne $-1^{cal},10$, et la combinaison de la mannite et de la soude $+1^{cal},005$.

D'où l'on déduit :

$C^6H^{14}O^6$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^{13}NaO^6$ sol.....	+ $34^{gr},82$
$C^6H^{14}O^6$ sol. + $\frac{Na^2O}{2}$ sol. = H gaz + $C^6H^{13}NaO^6$ sol.....	+ 19,96
$C^6H^{14}O^6$ sol. + NaOH sol. = H gaz + $C^6H^{13}NaO^6$ sol.....	+ 2,95
Chaleur de formation à partir des éléments.....	+353,32

Cette mannite sodée, comme tous les alcoolates sodés, se combine à un excès d'alcool. En effet, si, dans la préparation précédente, on essore sur des plaques poreuses sans distiller, on obtient un corps cristallisé $C^6H^{13}NaO^6 + 4C^2H^6O$.

Dans la même préparation, double-t-on la proportion du sodium, on obtient non pas la mannite disodée, mais $C^6H^{13}NaO^6 + C^2H^5ONa$.

Chaleur de dissolution de ce corps (1 mol. = 8 lit.).....	+ $12^{cal},60$
Chaleur de formation à partir du mannitate (1 lit.) et de l'éthylate sodiques dissous (4 lit.).....	+ 0,22
Chaleur de formation à partir de la mannite et de l'alcool sodés solides.....	+ 5,95

La seconde fonction alcool de la mannite ne déplace pas, comme on le voit, l'alcool éthylique de sa combinaison sodée; elle serait donc plus faible que la première. P. A.

Transformation dans l'économie de l'acide sulfanilique en acide sulfanilocarbamique ; J. VILLE (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 228). — De même que la taurine $C^2H^4<^{AzH^2}_{SO^3H}$ ingérée se retrouve partiellement dans les urines à l'état d'acide taurocarbamique $C^2H^4<^{AzH\text{-}COAzH^2}_{SO^3H}$, comme l'a montré Salkowski, de même l'acide sulfanilique $C^6H^4<^{AzH^2}_{SO^3H}$ se retrouve dans l'urine, en partie non transformé, en partie à l'état d'acide *sulfanilocarbamique* $C^6H^4<^{AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2}_{SO^3H}$.

Pour extraire ces deux acides, on évapore l'urine à consistance sirupeuse ; le résidu est traité par l'alcool absolu ajouté goutte à goutte et en agitant sans cesse. Il se forme un précipité abondant qui contient l'acide carbamique à l'état de sel alcalin ; l'acide sulfanilique reste en solution. Après un repos de vingt-quatre heures, on filtre, on lave le précipité à l'alcool, on le sèche dans le vide. On le dissout dans une très petite quantité d'eau, on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu et d'alcool. Le précipité formé est un mélange de sulfate de potassium et d'acide sulfanilique. La liqueur filtrée après vingt-quatre heures contient l'acide sulfanilocarbamique. On l'évapore dans le vide. On ajoute un peu d'eau et du carbonate de baryum. On filtre, on précipite exactement par l'acide sulfurique ; la liqueur filtrée renferme de l'acide chlorhydrique, qu'on élimine par le carbonate d'argent. On traite par l'acide sulfhydrique, on filtre et on évapore au bain-marie. On reprend par l'alcool absolu, on évapore, on redissout dans l'eau, on décolore au noir animal, et on fait cristalliser dans le vide.

L'acide sulfanilocarbamique se présente sous la forme de lamelles penniformes, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool absolu, complètement insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine.

La solution aqueuse est décomposée par l'hypobromite de sodium avec un abondant dégagement d'azote. Portée à l'ébullition, après addition d'un petit fragment d'iode, elle se colore en rouge-orangé foncé.

Quand on chauffe ce corps en vase clos, vers 135 ou 140°, avec un excès d'eau de baryte, il se dédouble en ammoniaque, acide carbonique et acide sulfanilique, ces deux derniers se transformant en sels de baryum

$$C^7H^8Az^2SO^4+H^2O=AzH^3+CO^2+C^6H^4.AzH^2.SO^3H.$$ P. A.

Sur la stéréochimie de l'acide diacétyltartrique; Albert COLSON (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 175). — M. Pasteur a établi les principes de la dissymétrie moléculaire et montré, dans ses mémorables recherches sur les acides tartriques, que le pouvoir rotatoire est intimement lié à la forme cristalline et au groupement des atomes, ce groupement pouvant se concevoir de plusieurs façons. Au lieu d'envisager les atomes eux-mêmes, MM. Le Bel et vant' Hoff supposent, dans tout corps actif : 1° l'existence de quatre radicaux monovalents distincts, liés à un atome de carbone dit *asymétrique*; 2° ils assimilent ces radicaux à des points matériels différents a, b, c, d; 3° ils admettent que ces points forment les sommets d'un tétraèdre régulier, et 4° que le carbone asymétrique occupe le centre du tétraèdre. Grâce à la dissemblance des sommets, un de ces tétraèdres a toujours un symétrique, qui est son image dans une glace.

Ce mode de représentation, base de la notation stéréochimique, ne répond qu'en apparence au principe fondamental de M. Pasteur, attendu que la position respective des groupes monovalents ne fixe pas le sens du pouvoir rotatoire. Je donnerai comme exemple le fait suivant : si dans un tétraèdre a, b, c, d, représentant l'acide tartrique droit, on remplace, en b, H par le radical acétyle C^2H^3O, le composé obtenu, dérivant de l'acide droit, devrait rester droit ; or il dévie à gauche.

M. Guye a tenté de lever cette difficulté en faisant intervenir les masses placées en a, b, c, d; il suppose que celles-ci agissent par leur pesanteur, et il détermine la résultante de ces forces parallèles. La base abd étant horizontale, le plan passant par l'arête cd et par le milieu m de ab sera vertical et contiendra la résultante des masses $d = H$ et $c = C^4H^5O^4$, de sorte qu'en composant les poids $b = OH$ et $a = CO^2H$, leur résultante passera à droite du plan cdm, puisque $OH = 17$ est inférieur à $CO^2H = 45$, et par conséquent, aussi la résultante des quatre masses a, b, c, d. Admettons alors, avec M. Guye, que le schéma précédent représente l'acide tartrique droit. Si nous remplaçons la masse $b = OH = 17$ par la masse

$$C^2H^3O^2 = 59 > CO^2H,$$

la résultante passera à gauche du plan cdm, et, comme conséquence, le second composé sera lévogyre.

Pour expliquer le pouvoir rotatoire du diacétyltartrate de méthyle, dont les groupes de gauche et de droite sont égaux, M. Guye

ajoute une nouvelle hypothèse aux précédentes : il admet que les groupements

$$O.CO.CH^3 \quad \text{et} \quad CO.O.CH^3$$

ne sont plus des points, mais qu'ils ont des formes plus ou moins allongées.

Cherchons, par des expériences, où peuvent conduire ces hypothèses dans le cas de l'acide diacétyltartrique.

Acide diacétyltartrique $C^8H^{10}O^8,3H^2O$. — Ce corps lévogyre est l'éther acétique de l'acide tartrique droit. Il a été décrit jusqu'ici comme un corps incristallisable répondant à la formule $C^8H^{10}O^8$. Je l'ai obtenu sous forme d'acide cristallin fusible à 58°, déliquescent. A cet état, il renferme 3 molécules d'eau de cristallisation (1) et répond à la formule $C^8H^{10}O^8,3H^2O$. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il l'est moins dans la benzine ; dans ces 4 dissolvants, il dévie à gauche le plan de polarisation. Neutralisé par les bases, il donne des sels qui sont lévogyres en solution aqueuse et qui sont identiques aux composés décrits par M. Perkin et par M. Pictet.

Deux moyens permettent d'obtenir l'acide cristallisé : 1° laisser tomber l'anhydride diacétyltartrique en déliquescence, reprendre par l'éther sec et soumettre l'éther à une évaporation lente dans l'air sec. On obtient ainsi des tables rhomboïdales voisines du carré ; 2° on peut encore traiter l'anhydride acétyltartrique par de l'éther saturé d'eau, et évaporer lentement l'éther. Souvent le liquide reste en sursaturation et un germe est nécessaire pour déterminer la cristallisation ; dans ce cas, les cristaux retiennent un peu d'éther.

On peut se demander si le changement de l'acide tartrique droit en un composé lévogyre est imputable à la chaleur dégagée par les réactions chimiques qui donnent naissance à l'acide acétyltartrique, chaleur chimique qui produirait sur l'acide tartrique le

(1) Analyses : $3^{gr},401$ d'acide cristallisé sont neutralisés par $23^{cc},7$ de potasse à 1 molécule par litre, ce qui donne, pour poids moléculaire, 287,3 ; la théorie pour $C^8H^{10}O^8,3H^2O$ exige 288 ; un deuxième titrage sur $3^{gr},542$ a donné 288. D'autre part, $2^{gr},117$ de diacétyltartrate mercurique séché à 100° laissent déposer $1^{gr},14$ de HgS : le poids moléculaire résultant de cette analyse est 233 ; celui de l'acide déshydraté est 231. La différence $288 - 234 = 54$ correspond donc exactement à $3H^2O$.

D'autre part, la saponification par l'eau, à 140°, de $3^{gr},542$ d'acide cristallisé et préalablement neutralisé par la potasse donne $2^{gr},263$ de bitartrate de potasse : les eaux-mères de ce dernier sel titrent $13^{cc},6$ de potasse normale, ce qui montre que cet acide est bien l'éther diacétique de l'acide tartrique.

même effet qu'une température élevée. Dans cette hypothèse, l'acide tartrique régénéré à froid devra être lévogyre. Or, ayant laissé pendant quatre ans, à la température du laboratoire, un ballon mal bouché renfermant de l'anhydride acétyltartrique, j'ai constaté que le produit, saponifié par l'humidité de l'air, avait régénéré l'acide tartrique droit primitif avec son pouvoir rotatoire inaltéré. Ce pouvoir de l'acide tartrique n'est donc *inversé* que d'une façon passagère, et cette *inversion* est due à l'action d'un corps sans action sur la lumière polarisée, l'acide acétique. D'après cette expérience il semble logique de conclure qu'un corps inactif, tel que l'eau peut aussi agir sur le pouvoir rotatoire, ce que la formule tétraédrique est dans l'impuissance de faire prévoir, puisque la tétratomicité du carbone, fondement de cette notation, exclut les combinaisons moléculaires telles que l'hydrate d'acide cristallisé, que nous venons de décrire.

Il y a plus : la formule tétraédrique montre que les diacétyltartrates qui sont lévogyres devraient être dextrogyres, car dans le sel de potasse, par exemple, le groupement $CO^2K = 83$ au sommet *a* est supérieur au radical acétyle 59 du sommet *b*. Une exception plus frappante encore vient de l'anhydride diacétyltartrique. Ce corps résulte de l'acide correspondant par perte d'une molécule d'eau ; car il a pour poids moléculaire 216, ainsi que je m'en suis assuré par la méthode Raoult (j'ai trouvé 213 dans la benzine, 219 dans l'acide acétique). Or, cette perte d'eau se faisant en partie aux dépens du radical CO^2H de l'acide diacétyltartrique, il en résulte un allégement du sommet *a* ; par conséquent, d'après M. Guye, le pouvoir lévogyre devrait croître quand on passe de l'acide à l'anhydride. Loin de là, l'anhydride est dextrogyre.

La notation chimique basée sur les propriétés du tétraèdre régulier est donc insuffisante pour représenter les corps actifs ; elle peut conduire à des prévisions inexactes. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 MARS 1892.

Présidence de M. A. LEBEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. PÉRIGNE et CAHEN.

Sont proposés pour devenir membres :

M. TIXERON, licencié ès sciences, 151, rue de Sèvres, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

M. LAPICQUE, licencié ès sciences, 7, rue Michelet, présenté par MM. BOUVEAULT et CHABRIÉ.

M. LEBEL donne connaissance à la Société de la nouvelle organisation relative aux plis cachetés adoptée par le Conseil. Les plis cachetés devront être adressés au Président, qui les présentera à la séance suivante; mention en sera faite au procès-verbal de la séance. Le pli sera alors transmis à l'archiviste, qui en délivrera un reçu portant la date du jour où le Président aura reçu le pli.

MM. BÉHAL et DESGREZ ont réalisé la fixation des acides gras sur les carbures éthyléniques. Ils ont ainsi obtenu des acétates en chauffant, à une température voisine de 300°, de l'œnanthylène ou du caprylène avec de l'acide acétique. Il y a eu polymérisation de l'hydrocarbure dans le cas de l'amylène.

De même, l'acétate d'allyle, chauffé avec l'acide acétique, a fourni la diacétine du propylglycol.

Les carbures acétyléniques, chauffés dans les mêmes conditions et traités par l'eau, à froid, ont donné des acétones.

M. A. BROCHET a étudié les carbures en C^5 et C^6, obtenus par le fractionnement des huiles légères de gaz comprimé. Il a caractérisé le propyléthylène et le méthyléthylène par leur oxydation au moyen du permanganate de potassium, et le pipérilène par l'analyse de son bromure fondant à 114°. Le butyléthylène semble être le seul hexylène se trouvant dans ce milieu; il a été caractérisé

par son oxydation au permanganate. Il ne se combine pas à froid avec l'acide chlorhydrique, est insoluble dans un mélange refroidi de 3 volumes d'acide sulfurique et de 1 volume d'eau, et donne avec l'acide iodhydrique les deux volumes correspondants.

M. Friedel présente une note de M. Causse sur l'action du trichlorure d'antimoine sur la pyrocatéchine; on obtient un corps cristallisé, insoluble dans les dissolvants neutres, répondant à la formule $C^6H^4O^2SbOH$. Ce composé ne possède plus de fonction phénolique; il ne peut être éthériflé ni par le chlorure de benzoyle ni par les anhydrides acétique ou benzoïque qui le dédoublent.

M. Ch. Combes annonce que l'anhydride siliciformique résiste à l'action de l'acide nitrique fumant, de l'eau régale et du brome à 180°. Par la chaleur rouge, il se décompose et donne un mélange d'hydrogène silicié et d'hydrogène; ce dernier gaz provenant de la décomposition de l'hydrogène silicié avec dépôt de silicium amorphe.

M. Ch. Combes montre qu'en faisant agir le silicichloroforme en excès sur l'aniline, on obtient un corps cristallisé $HSiCl(AzHC^6H^5)^2$, sublimable, très soluble dans l'éther. Ce corps traité par un excès d'aniline donne $HSi(AzHC^6H^5)^3$. Ce composé, en dissolution dans l'éther, traité par l'acide chlorhydrique sec, se décompose en régénérant l'aniline et $HSiCl^3$. La même réaction a lieu avec la méthylaniline, mais n'a pas lieu avec la diméthylaniline, ce qui permet d'établir la constitution du composé $HSiCl(AzHC^6H^5)^2$.

M. Walfisz, en chauffant en tubes scellés du tétrachlorure de carbone avec de l'acide iodhydrique, a obtenu principalement de l'iodoforme.

SÉANCE DU 6 AVRIL 1892.

Présidence de M. Lebel.

Sont nommés membres : MM. Dillon, Tixeron, Lapicque.

Sont proposés comme membres :

M. Seyevrez, chef de travaux à l'École de chimie industrielle de Lyon, présenté par MM. Vignon et Raulin ;

M. Henri Banès, chimiste à la Société Dupont et Cie, à Beauvais (Oise), présenté par MM. Suilliot et Fumouze.

M. Béhal présente, au nom de M. Vaudin, un mémoire sur les variations de l'acidité des laits, qu'il mesure au moyen de la phé-

nolphtaléine et qu'il exprime en acide phosphorique anhydre. M. Vaudin a reconnu que tous les laits sont acides et que leur acidité varie dans de faibles limites, pour un même animal, sous l'influence de la nourriture qu'il prend. L'acidité du lait de la vache augmente depuis les premiers jours de son apparition jusqu'au jour de la mise bas, diminue ensuite régulièrement pour redevenir normale. Les laits des animaux à croissance rapide (vache, chèvre, brebis) sont toujours plus acides que le lait de femme et que les laits des animaux à croissance lente (jument, ânesse, etc.).

M. Vaudin montre que l'acidité d'un lait est due principalement aux propriétés acides des matières protéiques en suspension, et qu'elle se trouve être en rapport intime avec la quantité de sels et spécialement de phosphate de chaux que le lait contient. C'est grâce à cette acidité que ce dernier sel se dissout et contribue à la formation du squelette du jeune animal.

M. Béchamp se refuse à appeler lait le liquide sécrété par la vache avant la parturition et sécrété également quelques jours après la mise bas. Sa composition est essentiellement différente de celle du lait, et on doit lui réserver le nom de colostrum. M. Béchamp fait remarquer également que l'on ne saurait dire qu'il existe dans le lait de la caséine insoluble.

M. Alph. Combes, à propos de certaines expériences citées par M. Vaudin, relatives à la filtration du lait à travers un vase de porcelaine, signale ce fait qu'une solution contenant des corps à poids moléculaire élevé, tels que la caséine, ne donne pas, au cours de la filtration, un liquide de composition constante et qu'un filtre en porcelaine a la propriété de retenir, au début de son action, une grande partie du composé qui devrait le traverser.

SÉANCE DU 8 AVRIL 1892.

Présidence de M. Lebel.

Sont nommés membres :

MM. Seyevrez et Banès.

Est proposé pour devenir membre :

M. Bureau, 24, quai de Béthune, présenté par MM. Friedel et Bigot.

M. Cazeneuve présente une cétone nitrée dérivée des camphosulfophénols qu'il a précédemment décrits, ainsi que les combi-

naisons métalliques de cette cétone. Ce corps, qui fond à 47-48°, correspond à la formule $C^9H^{11}(AzO^2)O$. Il renferme un AzO^2 substitué, un CO acétonique, mais ne paraît pas renfermer d'oxhydrile phénolique comme ses deux corps générateurs, l'améthylcamphophénolsulfone $C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O$ et l'acide améthylcamphophénolsulfonique $C^9H^{12}(SO^3H)(OH)O$. L'acidité est due, suivant toutes probabilités, à un groupe CH^2 voisin de CO et d'AzO^2.

M. Cazeneuve annonce qu'il a pu obtenir en quantité théorique l'éther de saponification décrit par M. Friedel (éther éthylcamphorique), en faisant agir sur l'anhydride camphorique l'éthylate de sodium ; les deux corps se soudent avec formation du composé sodique de cet éther monoéthylique. En traitant par l'acide chlorhydrique, l'éther est mis en liberté. Il distille à 205° sous 22 millimètres de pression en régénérant un peu d'anhydride camphorique. Ce mode de préparation doit permettre d'obtenir tous les éthers camphoriques analogues des divers alcools, ainsi que les éthers dialcooliques.

M. Cazeneuve ajoute qu'il poursuit également des recherches pour caarctériser le groupement COH des alcools tertiaires admis dans l'acide camphorique par M. Friedel. En faisant réagir l'acide camphorique sur la paranitrosodiméthylaniline, dans les conditions où l'on obtient les indophénols, il a obtenu des dérivés dont il achève l'étude, mais qui rapprochent l'acide camphorique des phénols et l'éloignent des acides bibasiques proprement dits.

M. Gorgeu a étudié le corps cristallisé qui se produit dans l'électrolyse du nitrate d'argent, auquel on assigne la formule $AzO^54(AgO^3)HO$ (O = 8) ; d'après ses analyses, ce corps renferme un peu moins d'oxygène que ne l'indique cette formule. Il est déjà décomposé par l'eau bouillante avec dégagement d'oxygène. Si on le fait agir sur l'acide oxalique, une portion de l'oxygène se dégage à l'état libre, l'autre oxyde l'acide oxalique ; il a cherché à déterminer le rapport entre l'oxygène actif et l'oxygène inactif.

M. Friedel signale ce fait que l'éther camphorique de saponification a pu être obtenu cristallisé et fond à 57° ; son isomère, au contraire, reste liquide. Ce caractère peut donc servir à différencier ces deux corps.

M. Bigot a obtenu un hydrocarbure en distillant de l'acide pimarique extrait de la résine du pin maritime.

Cet hydrocarbure bout vers 325°. Il diffère par son indice de réfraction du colophène préparé et décrit par Deville.

MM. Prud'homme et Rabaut ont appliqué leur méthode de transformation des amines aromatiques par le chlorure cuivreux à la production des *nitrophénols*. Il suffit d'ajouter à la solution de nitrate de l'acide nitrique étendu et la quantité de chlorure cuivreux nécessaire pour la transformation du nitrate en dérivé diazoïque. En chauffant à l'ébullition, on détermine la formation de phénol qui se nitre en même temps. Si l'on emploie 2 ou 3 molécules d'acide nitrique pour 1 molécule de nitrate, on obtient avec l'aniline le dinitrophénol ($OH : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4$) fondant à 111-113°; avec l'orthotoluidine, le dinitrocrésol

($CH^3 : OH : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 3 : 5$).

fondant à 85°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 46. — Sur l'antimonite acide de pyrocatéchine; par M. M. CAUSSE.

On dissout 20 grammes de pyrocatéchine dans 200 grammes d'eau distillée, on ajoute du sel marin et on chauffe à 50-60°; lorsque la solution est saturée de chlorure de sodium, on introduit 100 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'antimoine neutre et préparée comme nous l'avons indiqué dans une note antérieure.

Tout d'abord il ne se sépare aucun dépôt, mais par refroidissement le liquide se remplit de petits cristaux, dont la quantité augmente pendant environ vingt-quatre heures.

Si l'opération est faite à 100°, la substance qui se dépose est généralement colorée, et la proportion est d'autant plus faible que les solutions sont plus étendues. Les cristaux appartiennent au système prismatique, ils sont anhydres, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, et en général dans tous les dissolvants neutres; ils se dissolvent dans les alcalis caustiques et carbonatés, sans toutefois contracter une combinaison définie. Les acides minéraux, l'acide chlorhydrique et sulfurique les dissolvent, tandis que les acides organiques à fonction simple, comme l'acide acétique sont sans action, au moins à la température ordinaire; enfin l'acide sulfhydrique en sépare la totalité de l'antimoine à l'état de sulfure.

Composition.— Les nombres suivants représentent une moyenne

de trois analyses ; ils s'accordent avec ceux que donne la formule $C^6H^5O^3Sb$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5O^3Sb$.
C	29.29	29.39
H	2.06	2.04
O	19.53	19.59
Sb	49.12	48.98

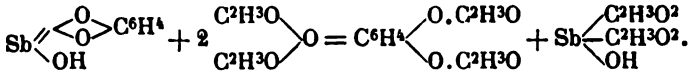
Action de l'anhydride acétique. — On chauffe en vase clos à 120-130° pendant quatre heures, 3 grammes de cristaux avec 30 grammes d'anhydride ; à la solution peu colorée, on ajoute son volume d'alcool concentré, ou mieux d'acétone, il se sépare un précipité blanc caillebotté, et le liquide évaporé abandonne de beaux cristaux prismatiques.

Le précipité recueilli sur un filtre, et lavé à l'eau froide, représente de l'oxyde d'antimoine hydraté à peu près pur ; il contient cependant une faible proportion d'acide acétique qu'il cède d'ailleurs à l'eau bouillante, ce qui semble indiquer qu'il provient de la dissociation d'un acétate d'antimoine.

Les cristaux fondent à basse température et donnent à l'analyse des nombres concordant avec ceux que fournit la composition centésimale de l'éther diacétique de la pyrocatéchine.

	Trouvé (moyenne de deux analyses).	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^4$.
C	61.625	61.855
H	5.205	5.154
O	33.170	32.991

La combinaison antimonio-pyrocatéchique a donc été simplement dédoublée en ses constituants :



Le chlorure de benzoyle et l'anhydride du même acide, agissant dans les mêmes conditions que précédemment, ont donné un liquide d'où l'acétone précipite de l'oxyde d'antimoine hydraté, tandis que la solution évaporée laisse l'éther dibenzoïque de la pyrocatéchine sous forme d'une huile cristallisant à la longue.

L'action des anhydrides acétique et benzoïque, aussi bien que celle du chlorure de benzoyle, montrent que dans la combinaison antimonio-pyrocatéchique, les deux fonctions se trouvent éthérifiées, il n'existe plus d'hydroxyle phénolique libre pour la formation d'un éther, et dès lors la seule réaction possible est un

dédoublement, ce qui a lieu en réalité; en outre la solubilité de cette combinaison dans les alcalis caustiques ou carbonatés, et dans les acides, indique la présence d'une fonction libre liée à l'antimoine, et qui complète son atomicité.

L'ensemble de tous ces faits se trouve groupé dans la formule suivante :

$$C^6H^4\!<\!\overset{O}{\underset{O}{>}}\!Sb\text{-}OH.$$

Le composé qui a été décrit représente ainsi un éther phénolique de l'acide antimonieux, soit l'antimonite acide de pyrocatéchine, dérivé de l'acide antimonieux normal $Sb(OH)^3$, d'après l'équation

$$Sb(OH)^3 + C^6H^4\!<\!\overset{OH\ (1)}{OH\ (2)} = \left(C^6H^4\!<\!\overset{O}{\underset{O}{>}}\!Sb\text{-}OH\right) + 2H^2O.$$

La réaction de l'oxyde d'antimoine sur les phénols est générale, toutefois ceux-là seuls qui ont leurs fonctions en ortho, donnent directement un éther; c'est ainsi que le pyrogallol $C^6H^4\!<\!\overset{OH\ (1)}{\underset{OH\ (4)}{OH\ (2)}}$ contracte facilement une combinaison, au contraire la résorcine et l'hydroquinone résistent. Certains sucres de nature aromatique, tel la quercite, sont également éthérifiés par l'oxyde d'antimoine, mais avec les saccharoses la réaction paraît plus compliquée.

N° 47. — Le poids spécifique des fibres textiles ; par M. Léo VIGNON.

Les fibres textiles condensent les gaz à la manière des corps poreux. Il s'ensuit qu'on ne peut employer, pour déterminer leur poids spécifique, le voluménomètre de Regnault.

Quelques-unes de ces substances se mouillent difficilement et incomplètement par l'action de l'eau à la température ordinaire. La méthode du flacon, celle de la balance hydrostatique ne leur sont donc pas applicables, dans les conditions habituelles.

Il est important, d'autre part, de déterminer le poids spécifique des fibres textiles sans que celles-ci aient subi ni opérations mécaniques, ni action d'une température élevée, ces traitements pouvant modifier leur volume initial.

D'après ces conditions, je me suis astreint à opérer à la température ordinaire : j'ai employé la méthode de la balance hydrostatique, mais en substituant à l'eau un liquide chimiquement neutre, mouillant bien les textiles.

La benzine pure répond bien à ces conditions. En outre, par l'ac-

tion du vide ou plutôt d'une pression très réduite, j'ai amené l'élimination des gaz condensés.

L'emploi de la benzine est rendu particulièrement avantageux par ce fait que, sous une pression mercurielle de 45 millimètres, elle entre en ébullition dès 10°. Cette ébullition favorise beaucoup le départ des gaz condensés par les textiles ; elle donne aussi par son allure un moyen de contrôler l'expulsion complète de ces gaz.

La densité de la benzine enfin est très exactement connue pour les températures comprises entre 0 et 30° (*Beilstein*, t. 2, p. 16).

La méthode que je viens de mentionner étant appliquée avec les précautions d'usage, on obtient des résultats rapides, constants et précis.

Si l'on dispose d'une balance hydrostatique, sensible au dixième de milligramme, il suffit d'opérer sur un poids de bourre ou de fil compris entre 0gr,5 et 0gr,6. L'élimination des gaz condensés est facile et complète par l'action d'une pression réduite correspondant à 50 millimètres de mercure s'exerçant pendant cinq à dix minutes. On a soin du reste de prolonger l'action de cette pression réduite tant que la densité augmente : on a ainsi un contrôle numérique.

Il faut tenir compte de la température de la benzine constituant le liquide d'immersion ; en employer environ un litre pour éviter tout frottement des textiles contre le fond ou les parois du vase, et avoir soin de maintenir son niveau constant. J'ai obtenu les résultats suivants :

Poids spécifiques de différents textiles

déterminés à 18° en opérant dans de la benzine pure, par la méthode de la balance hydrostatique, les textiles renfermant leur proportion normale d'humidité.)

Fibres textiles.	Poids spécifiques.
Coton en bourre	1,50
— en fils	1,51
Laine peignée	1,30
— en fils	1,30
— de verre	2,72
Chanvre peigné	1,48
Ramie peignée	1,52
— filée	1,51
Lin filé	1,50
Jute filé	1,48
Mohair peigné	1,30
Soie de France grège	1,33
— décreusée	1,34

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 48. — Le poids spécifique de la soie; par M. Léo VIGNON.

J'ai appliqué la méthode décrite dans la note précédente à la détermination du poids spécifique de la soie, envisagée sous ses différents états techniques.

Industriellement la soie peut être :

Grège, renfermant la totalité de son grès; *souple*, ayant perdu 4 à 5 0/0 de son grès; *cuite*, ayant perdu la totalité de son grès.

Sous ces différents états, la soie est capable d'absorber des charges organiques (tannin), ou minérales (étain), ou mixtes (tannin et sels métalliques) qui augmentent beaucoup son poids.

J'ai déterminé le poids spécifique de la soie dans ces divers cas. Mes déterminations ont porté sur deux séries d'échantillons qui ont été obligeamment préparées par MM. Gillet et fils, et MM. Renard Villet et Bunand, teinturiers à Lyon.

Voici les résultats obtenus : Les modifications de poids déterminées par les charges, sont indiquées à partir de la soie grège initiale; un rendement de 50 0/0 exprime que 100 grammes de soie initiale pèsent, après la charge, 150 grammes.

Poids spécifique de la soie dans ses divers états renfermant leur proportion normale d'humidité.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Soies chargées et teintes en couleur.*

				Poids spécifiques
Soies souples	Type non chargé.....	Perte	4.43 %	1,33
	Charge au tannin.....	Rendement	47.28	1,37
	— à l'étain.....	—	71.70	1,94
	— mixte (tannin et étain).....	—	70.36	1,66
Soies cuites	Type non chargé.....	Perte	25.72 %	1,34
	Charge au tannin.	—	7.04	1,37
	— à l'étain.....	Rendement	58.64	2,01
	— mixte (tannin et étain)	—	32.82	1,60

DEUXIÈME SÉRIE. — *Soies chargées et teintes en noir.*

				Poids spécifiques.
Soies souples	Type grège non chargé....	Rendement	0.00 %	1,34
	Charge au tannin.....	—	31.60	1,39
	— à l'étain.....	—	52.30	2,40
	— mixte (tannin et sels métalliques).....	—	63.70	1,43

				Poids spécifique.
Soies cuites	Type non chargé.....	Perte	21.10 %	1,34
	Charge au tannin.....	Rendement	79.90	1,39
	— à l'étain.....	—	41.50	2,60
	— mixte (tannin et sels métalliques).....	—	64.10	1,52

La présence du tannin n'élève que très peu le poids spécifique de la soie. Les charges métalliques l'augmentent beaucoup.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 49. — Sur une nouvelle ptomaïne; par **M. A.-B. GRIFFITHS.**

La méthode qui m'a permis d'extraire cette ptomaïne urinaire a déjà été décrite dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. **113**, p. 656).

Erysipèle. — La ptomaïne qu'on extrait des urines des érysipélateux est une substance blanche, qui cristallise en lamelles orthorhombiques, soluble dans l'eau, à réaction faiblement alcaline. Le bichlorure de mercure produit avec elle un précipité floconneux. Le chlorure de zinc donne avec son chlorhydrate un précipité grenu, partiellement soluble à chaud mais en se décomposant. Le réactif de Nessler donne un précipité vert.

L'acide picrique produit avec cette ptomaïne un précipité jaune, et le picrate ainsi formé est légèrement soluble. Le chlorure d'or donne un précipité jaune, soluble dans l'eau. Cette base est aussi précipitée par les acides phosphomolybdique, phosphotungstique et tannique.

Les analyses de cette base ont donné les résultats suivants :

Substance employée.....	$0^{gr},1239$
Volume d'azote.....	$6^{cc},9$
Pression barométrique.....	771^{mm}
Température.....	13°

Substance employée.....	$0^{gr},1317$
CO^2.....	0,3072
H^2O.....	0,078

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{11}H^{14}AzO^3$.
Carbone.....	63.60	»	63.76
Hydrogène.....	6.57	»	6.28
Azote.....	»	6.64	6.76
Oxygène.....	»	»	23.20

Cette ptomaïne produit aussi un chloroplatinate qui cristallise en aiguilles prismatiques. Les analyses de son chloroplatinate ont donné :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $(C^{11}H^{13}AzO^3,HCl)^2PtCl^4$.
Carbone	32.10	»	32.02
Hydrogène	3.31	»	3.39
Azote	3.42	»	3.39
Oxygène	»	»	11.64
Chlore	»	25.69	25.83
Platine	»	23.68	23.71

Ces résultats assignent la formule $C^{11}H^{13}AzO^3$, à la nouvelle ptomaïne.

Cette base est vénéneuse ; elle produit une forte fièvre, et la mort dans les dix-huit heures.

Je n'ai pas déterminé si le *Micrococcus erysipelatis* de Fehleisen (1) produit la même ptomaïne quand il a grandi dans les tubes de gélatine à 20°.

Cette ptomaïne, que j'ai nommée l'érysipèline, ne se rencontre pas dans les urines normales ; elle est donc bien formée dans l'économie au cours de cette maladie.

N° 50. — Sur une cétone nitrée dérivée des camphosulfophénols ; par M. P. CAZENEUVE.

I. — Les plus importants des camphosulfophénols dérivés du camphre, que nous avons décrits précédemment, sont les deux isomères, l'améthylcamphophénolsulfone $C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O$ et l'acide améthylcamphophénolsulfonique de la formule

$$C^9H^{12}(SO^2.OH)(OH)O \text{ (2)}.$$

Ces deux isomères, au contact de l'acide azotique étendu, subissent une transformation remarquable. Le soufre, lié au noyau — puisqu'il résiste à l'acide chlorhydrique concentré et à la lessive de potasse à l'ébullition — est mis en liberté à l'état d'acide sulfurique, en même temps que le groupe AzO^2 se substitue. La mo-

(1) Voir Fehleisen, *Die Aetiologie des Erysipels* (1883) ; et Cornil et Babès, *les Bactéries* (1887).

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, 1890.

lécule perd également deux hydrogènes à l'état d'eau, suivant les équations :

$$C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O + AzO^2.OH = C^9H^{11}(AzO^2)O + H^2O + SO^4H^2,$$

$$C^9H^{12}(SO^3H)(OH)O + AzO^2.OH = C^9H^{11}(AzO^2)O + H^2O + SO^4H^2.$$

On effectue l'opération dans les conditions suivantes : 10 gr. d'améthylcamphophénolsulfone ou de son isomère sont dissous à la chaleur du bain-marie dans 300 grammes d'eau. Dans le liquide chaud, on ajoute peu à peu 20 grammes d'acide azotique ordinaire et on laisse refroidir. Il faut éviter de faire bouillir : l'acide azotique oxyderait et détruirait la cétone nitrée formée. Très rapidement le liquide blanchit et prend une teinte jaune sans aucun dégagement gazeux. Il s'exhale une légère odeur musquée, qui est l'odeur propre du corps formé.

Il se dépose un corps huileux, qui cristallise en masse lorsque l'eau est complètement refroidie. Une seule cristallisation dans l'alcool à 93° donne de magnifiques aiguilles jaune d'or, à odeur musquée, sans saveur appréciable, fondant à 47-48° et pouvant se sublimer sans altération, chauffées en petite quantité. En plus grande masse, le corps distille vers 260-262° en s'altérant partiellement. Dans le vide il se volatilise sur l'acide sulfurique, qu'il colore.

Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement sous forme de paillettes brillantes. Il est entraîné par l'eau à la distillation. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et autres hydrocarbures voisins.

Il n'a pas de pouvoir rotatoire. L'analyse élémentaire a donné :

	gr
Pour matière	0,401
CO^2	0,879
H^2O	0,227

soit en centièmes :

	Expérience.	Théorie pour $C^9H^{11}(AzO^2)O$.
C	59.33	59.66
H	6.25	6.07

	gr
Pour matière	0,267
Az	0,01995
Soit 0/0	7.47
Théorie	7.73

Une formule en $C^9H^{13}(AzO^2)O$ exigerait :

C	59.01
H	7.10
Az	7.65

Les résultats d'analyse ne permettent pas d'admettre cette formule. La formule en H^{11} que nous avons adoptée, formée d'après l'équation transcrite plus haut, est la seule qui explique simplement les résultats de l'expérience, d'abord le rendement assez élevé que nous obtenons, ensuite l'élimination de l'acide sulfurique sans dégagement gazeux, avec disparition des OH phénoliques.

C'est là un fait particulièrement remarquable, qui éclaire la constitution de ces camphosulfophénols et qui ne se retrouve pas dans la série aromatique proprement dite.

En sulfonant le phénol ordinaire, on peut le nitrer ensuite par substitution de AzO^2 à SO^3H et faire ainsi des dérivés nitrés, tel que l'acide picrique. Pour la fabrication de ce dernier corps, il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'acide nitrique fumant sur le phénol sulfoné. De l'acide nitrique étendu d'un peu d'eau provoque la substitution. Cependant il faut que cette quantité d'eau soit limitée, sous peine d'empêcher la substitution. Dans tous les cas, l'OH phénolique est respecté.

Dans la réaction sur les phénols sulfonés de la série camphénique, l'acide nitrique réagit et se substitue même en solution très étendue. La teinte jaune que prend la solution est l'indice de la réaction. De plus, l'OH ou les OH phénoliques disparaissent dans la molécule, s'éliminant à l'état d'eau avec départ simultané de deux atomes d'hydrogène du noyau, véritable hydrure aromatique.

Le corps obtenu n'est plus un phénol. L'anhydride acétique, soit seul, soit en présence de l'acétate de soude, n'attaque pas cette cétone nitrée, même après plusieurs heures d'ébullition.

Nous ne sommes pas parvenu à produire une oxime avec l'hydroxylamine. Nous n'avons sans doute pas trouvé les conditions de la réaction, les CO dans les noyaux aromatiques ayant parfois une grande stabilité. Mais la phénylhydrazine donne une azone très altérable, en la faisant réagir suivant les indications de Fischer. D'ailleurs la série de transformations, que nous avons fait subir au camphre, jusqu'à la formation de cette cétone, ne peut théoriquement faire disparaître le CO cétonique.

D'autre part, cette cétone est bien un dérivé nitré, vu les con-

ditions de sa formation d'abord et ensuite vu sa transformation, sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en un magnifique dérivé amidé que nous décrirons prochainement.

II. — Cette cétone nitrée donne des combinaisons métalliques et doit dégager avec les alcalis sensiblement la même quantité de chaleur de combinaison que l'acide carbonique. Nous n'avons pas effectué d'essai thermique. Mais, bouillie avec les carbonates, elle les décompose peu à peu et inversement un courant d'acide carbonique décompose ses sels. Au contact de l'air, ces derniers se décomposent lentement sous la même influence. Ce fait d'expérience prouve une fois de plus que ce dérivé n'est point acide par un OH phénolique. Les phénols métalliques mononitrés ne sont pas décomposés par l'acide carbonique.

Suivant nous ces combinaisons métalliques qui répondent à la formule générale $C^9H^{10}M(AzO^2)O$ ont lieu, comme dans les diacétones, dans un CH^2 avec un hydrogène acide par suite du voisinage du CO acétonique et du groupe AzO^2. Le dérivé acétylé, dont nous avons parlé plus haut, facilement décomposable par l'eau, doit constituer le groupe instable $CH(C^2H^3O)$.

Nous développerons ces considérations dans une note prochaine sur la constitution des camphosulfophénols et leurs dérivés.

Les dérivés métalliques que nous avons examinés sont les suivants :

1° *Dérivé potassique* $C^9H^{10}K(AzO^2)O.H^2O$. — En saturant par la potasse pure, à doses équimoléculaires, la cétone liquéfiée dans l'eau à la chaleur du bain-marie, on obtient une solution de la couleur des bichromates alcalins. Par concentration le sel cristallise magnifiquement, avec une molécule d'eau, en lames rouges d'aspect mordoré, rappelant la teinte de certains platinocyanures.

Soit pour l'eau, soit pour le potassium nous avons trouvé les chiffres suivants centésimaux :

	Expérience.	Théorie.
H^2O 0/0.....	7.99	7.59
K 0/0 (sel acide).....	17.70	17.80

Le potassium a été dosé à l'état de chloroplatinate.

2° *Dérivé ammoniacal* $C^9H^{10}(AzH^4)(AzO^2)O$ (?). — Le sel ammoniacal, que nous n'avons pas analysé et qui se prépare, suivant la règle générale, par saturation de la cétone par l'eau ammoniacale cristallise en petites aiguilles. Mais le corps est instable et perd toute son ammoniaque, exposé sur l'acide sulfurique.

3° *Dérivé calcique* $(C^9H^{10}(AzO^2)O)^2Ca''$. — Le sel calcique s'obtient en précipitant ce sel potassique par le chlorure de calcium.

On obtient un précipité couleur orangé, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

Après dessiccation dans le vide, le sel nous a donné pour cent en calcium, dosé à l'état de sulfate :

	Expérience.	Théorie.
Ca 0/0.....	9.58	10

4° *Dérivé barytique* $(C^9H^{10}(AzO^2)O)^2Ba''$. — Ce corps se prépare comme le sel de calcium. C'est un précipité cristallin rouge cinabre, qu'on peut obtenir également en versant de l'eau de baryte dans solution hydralcoolique de la cétone. Le baryum, dosé à l'état de sulfate de baryte, a donné des résultats très précis qui confirment la molécule de la cétone.

	Expérience.	Théorie.
Ba 0/0.....	27.50	27.56

5° *Dérivé cuprique* $(C^9H^{10}(AzO^2)O)^2Cu''$. — Il s'obtient par double décomposition avec le sel potassique et le sulfate de cuivre. Il a une couleur jaune-verdâtre, il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Le dosage de Cu à l'état métallique a donné

	Expérience.	Théorie.
Cu 0/0.....	14.55	14.95

6° *Dérivé plombique* $(C^9H^{10}(AzO^2)O)^2Pb''$ (?). — Ce corps est obtenu par double décomposition avec l'azotate et le sel potassique. Il répond sans doute à la formule que nous donnons : nous ne l'avons pas analysé.

Nous n'avons pas analysé non plus le sel ferrique, qui apparaît sous forme de précipité jaune, insoluble dans l'eau, en traitant le sel alcalin par le perchlorure de fer.

7° *Dérivé argentique* $C^9H^{10}Ag(AzO^2)O$. — C'est un précipité couleur chamois, obtenu par double décomposition avec l'azotate d'argent et la combinaison potassique. A l'ébullition dans l'eau, il donne, par réduction, de l'argent métallique. En effectuant la double décomposition dans de l'eau glacée et à l'abri de la lumière, nous avons obtenu en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Ag 0/0.....	38.15	37.50

Cette teneur en argent un peu exagérée trouvée tient sans doute à la décomposition partielle du corps analysé, malgré toutes les précautions.

8° *Dérivés alcaloïdiques.* — Les sels de quinine, de strychnine, de brucine, de morphine et de la plupart des alcaloïdes en solution

aqueuse donne, avec la cétone sodique ou potassique, des précipités jaunes, de nature un peu résinoïde qui sont ou des mélanges d'acétone et d'alcaloïdes libres ou des combinaisons. Les affinités de cette cétone nitrée comparables à celle de l'acide carbonique donnent à penser que les alcaloïdes, lesquels ne donnent pas de carbonates ne se combinent pas à cette substance, ou donnent des combinaisons très instables.

N° 51. — Action de l'acide iodhydrique sur le tétrachlorure de carbone; par M. B. WALFISZ.

On sait que l'iodoforme prend naissance lorsqu'on fait agir l'iode et un alcali sur l'alcool éthylique ou sur l'acétone, l'aldéhyde et les autres substances qui contiennent les groupements $CH^3.CO$, $CH^3.CH^2$, etc., lesquels fournissent l'iodoforme.

J'ai à citer un cas assez intéressant de la formation de l'iodoforme sans la présence d'un alcali et en partant d'un dérivé du méthane, le tétrachlorure de carbone.

Je faisais des recherches en vue d'obtenir le corps CCl^3I ; j'ai chauffé les quantités équivalentes de CCl^4 et de HI concentré dans des tubes scellés, à 130° pendant plusieurs heures (10), espérant que la réaction aurait lieu de la manière suivante :

$$CCl^4 + HI = CCl^3I + HCl.$$

En ouvrant les tubes et en lavant le contenu avec une solution étendue de potasse pour enlever l'iode qui s'est déposé, j'ai vu se précipiter des cristaux jaunes. En les examinant, j'ai reconnu par l'odeur, la forme cristalline et le point de fusion que je me trouvais en présence de l'iodoforme.

On voit d'après cela que la réaction a lieu dans un autre sens que celui auquel je m'attendais; elle peut être exprimée par l'équation suivante :

$$CCl^4 + 5HI = CHI^3 + 4HCl + I^2.$$

La quantité d'iodoforme obtenue dans le premier essai n'était pas très grande; quelques grammes seulement sur 20 grammes de CCl^4 employés; la plus grande partie de CCl^4 restait inattaquée.

J'ai répété la même opération en prenant 3 molécules de HI; la quantité d'iodoforme a augmenté considérablement et il est à supposer qu'en augmentant davantage encore la quantité d'acide HI, ainsi que la durée de la chauffe, on pourrait arriver à un rendement meilleur et peut-être théorique.

Pour être sûr que ce n'est pas à l'alcool, avec lequel je lavais les tubes pour les sécher, qu'il faut attribuer la formation de CHI^3, j'ai répété les essais en évitant tout emploi d'alcool et j'ai obtenu quand même l'iodoforme.

J'ai cherché aussi à éviter l'emploi de potasse pour enlever l'iode, afin d'être sûr que c'est dans le tube même que se forme déjà l'iodoforme, et en distillant directement le contenu du tube, j'ai constaté qu'une partie de l'iodoforme avait distillé et s'était déposée à l'intérieur du réfrigérant; l'autre est restée dans le ballon à distillation.

L'équation que j'ai écrite plus haut

$$(CCl^4 + 5HI = CHI^3 + 4HCl + I^2),$$

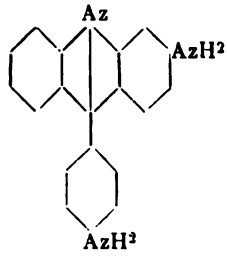
explique bien la formation de l'iodoforme, mais n'explique pas pourquoi la réaction marche dans ce sens et non pas dans un autre, pourquoi par exemple il ne se forme pas le corps CCl^3I.

Il faut supposer que, dans ce cas comme dans les autres réactions pareilles, il y a tendance à la formation du corps qui est le plus stable.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Friedel.)

N° 52. — Étude sur les composés azoïques et alkylés de la chrysaniline, ainsi que sur les matières colorantes qui en dérivent; par **MM. A. TRILLAT** et **DE RACKOWSKI.**

La diamidophénylacridine (chrysaniline)



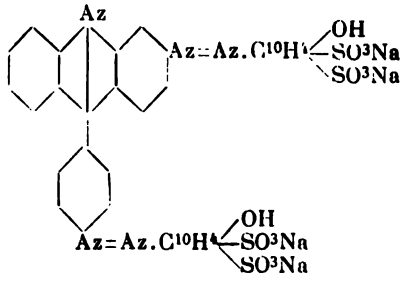
peut être facilement préparée en dissolvant la phosphine du commerce, qui est généralement impure, dans une grande quantité d'eau acidulée et en la versant lentement à froid dans une solution très étendue de carbonate de soude. Cette opération doit être faite en agitant constamment, sinon on court le risque d'avoir des agglomérations contenant de la phosphine non transformée. On obtient ainsi la base sous forme de poudre jaune difficilement

cristallisable, parce qu'elle contient probablement des homologues supérieurs.

On diazote la diamidophénylacridine en la dissolvant dans un acide étendu et en ajoutant à froid la quantité nécessaire de nitrite de sodium correspondant à 2 molécules d'acide nitreux. Le composé diazoïque obtenu jouit des propriétés de ceux de la classe du diazobenzène; il donne des combinaisons azoïques avec les amines, les phénols, etc., et on les prépare facilement en suivant la méthode ordinaire.

On prépare, par exemple, la disulfonaphtolazochrysaniline en combinant la tétrazochrysaniline avec 2 molécules de disulfonaphtolate de sodium (sel R). On commence la réaction à froid et on chauffe progressivement jusqu'à 50° en ayant soin d'agiter constamment. On précipite enfin par le sel marin. La réaction peut se formuler ainsi :

1 mol. tétrazochrysaniline + 2 mol. disulfonaphtolate de sodium =



Ce composé se présente sous la forme d'une poudre verte à reflets métalliques. Il est très soluble dans l'eau, à laquelle il communique une belle coloration rouge. En remplaçant le disulfonaphtzolate de sodium (sel R) par son isomère (sel G), la teinte est rose.

La réaction que M. Lauth a indiquée pour reconnaître les corps azoïques se généralise pour les azoïques de la chrysaniline.

Il est fort probable que la tétrazochrysaniline peut se combiner avec deux corps à fonctions différentes, de manière à se transformer en azoïque mixte, comme cela a lieu pour la benzidine.

Au point de vue colorant, nous avons fait des teintures avec les combinaisons azoïques des phénols sulfonés. Les nuances obtenues varient du rose au rouge vif. La soie se teint assez bien ; le bain de teinture s'épuise presque complètement. La laine, même en bain acide, se teint très mal. La couleur même ne se développe pas sur le coton non mordancé ; c'est à peine si l'on obtient une faible teinture avec le coton mordancé au tannin. Comme solidité et

résistance, les teintures sont inférieures à celle de la chrysaniline.

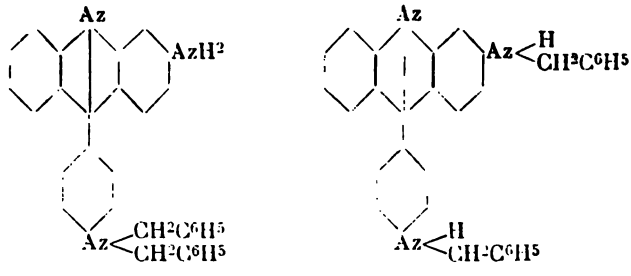
Dérivés alkylés. — En chauffant sous pression la chrysaniline dissoute dans l'alcool méthylique et en présence de l'iodure de méthyle, on obtient des cristaux brillants répondant à la formule

$$C^{20}H^{14}(CH^3)Az^32HI,$$

et qui sont constitués par l'iodhydrate de la triméthylchrysaniline déjà signalée par Hofmann (1). Le produit éthylé peut se préparer d'une manière analogue. Ces sels sont peu solubles : leurs solutions teignent la soie et le coton en rouge orange.

Pour obtenir la chrysaniline benzylée, on la dissout dans l'alcool et on y fait couler à chaud, dans l'espace d'une heure, un excès de chlorure de benzyle. On ajoute ensuite peu à peu, dans l'espace de quatre heures, la quantité théorique de soude ou de chaux, et on chauffe encore huit heures.

La base benzylée se présente sous forme de pâte brune que nous n'avons pu faire cristalliser. D'après le rendement obtenu, elle correspondrait à une chrysaniline dibenzylée



ou à un mélange de chrysanilines plus ou moins benzylées.

Cette base est très difficilement soluble même dans les acides étendus. Ses solutions teignent la soie, la laine et le coton en rouge brique : ces nuances ont assez d'analogie avec celles des dérivés méthylés et éthylés.

En résumé, il était intéressant, en dehors du point de vue scientifique, de savoir si les matières colorantes dérivées principalement de la tétrazochrysaniline pouvaient bénéficier à la fois de la solidité de la phosphine et de l'éclat des couleurs tétrazoïques. Nos expériences semblent démontrer que leur intérêt, au point de vue colorant, est tout à fait secondaire.

(Travail fait au laboratoire de M. Schützemberger.)

(1) *Ber.*, t. 2, p. 378.

N° 53. — Action de la poudre de zinc sur quelques bromures en C^3 ; par M. LESPIEAU.

On sait le parti que l'on peut tirer de l'action de la poudre de zinc sur les bibromures en solution alcoolique. C'est ainsi, par exemple, que MM. Gustavson et Denjanoff ont obtenu le triméthylène et l'allène à l'état de pureté. Aucune action hydrogénante n'avait eu lieu. Il n'en a pas été de même dans quelques cas que j'ai examinés.

J'ai d'abord préparé le corps $CHBr=CBr-CH^2Br$ en partant du tétrabromure d'allène découvert par M. Reboul. Ce corps a été décrit comme fondant vers zéro. En réalité il se purifie facilement par cristallisation et fond alors entre 9 et 10°. Ces cristaux constituent des lamelles hexagonales. Ils sont positifs et uniaxes. Traités sous pression réduite par deux molécules de potasse sèche, ils perdent HBr. Après de nombreuses distillations dans le vide, on obtient un tribromure qui passe entre 109 et 112° sous une pression de 2 centimètres. Je pense que la constitution est celle indiquée, car ce bromure est le correspondant du chlorure obtenu par MM. Fittig et Pfeffer dans l'action de la potasse sur le tétrachlorure d'allène en solution alcoolique. Toutefois, ce chlorure est signalé comme ayant une odeur agréable, tandis que le bromure pique très violemment les yeux et la peau.

	Corps.	Abaissement.
Acide 30 grammes.....	1,5288	0,715
Acide 50 grammes.....	1,5288	0,480
Poids moléculaires calculés....	277,8	277,3
Au lieu de.....	279	

Ce bromure doit être identique à celui obtenu par M. Henry en fixant une molécule de brome sur le bromure de propargyle. Comme lui, il n'est pas distillable à la pression ordinaire et fixe une molécule de brome avec un faible dégagement de chaleur.

Quinze grammes de ce produit ont été versés goutte à goutte dans 10 grammes d'alcool à 80 0/0 mêlés à 10 grammes de poudre de zinc chauffés à 60-70°. Il s'est produit un dégagement de gaz très régulier (environ un litre). La majeure partie est formée par de l'allylène. Le gaz ne contient pas de brome, il brûle avec une flamme fuligineuse et a l'odeur de l'allylène. Il précipite en jaune-serin le sous-chlorure de cuivre ammoniacal, en blanc le nitrate d'argent. Il fixe au bout de quelque temps quatre atomes de

brome en donnant un corps non solidifiable au chlorure de méthyle, même en présence d'un cristal de bromure d'allène.

Je crois que l'on peut interpréter la réaction de la façon suivante : par une action hydrogénante, le brome est devenu $CHBr=CBr-CH^3$ lequel a fourni l'allylène. Pour vérifier cette manière de voir, j'ai traité dans des conditions analogues aux précédentes, 20 grammes de tribromhydrine cristallisable : j'ai obtenu un très bon rendement en propylène (environ 1500 centimètres cubes). Le gaz trouble à peine le réactif des acétylènes de M. Béhal. Il fixe une molécule de brome et une seule. Le bromure lavé et séché a distillé tout entier à 140-142°.

L'expérience réussit également avec le bromure d'allyle qui est transformé en propylène.

Je me suis alors adressé à l'épidibromhydrine β dont je m'occupe depuis quelque temps. 25 grammes de ce corps, traités par 50 grammes de zinc et 50 grammes d'alcool à 80 0/0, m'ont donné $2^{lit},600$ de gaz environ. C'est un mélange de propylène et d'allylène. On enlève ce dernier par quelques laveurs contenant le réactif de M. Béhal. Le propylène recueilli a été caractérisé par son bromure, lequel ne fixait plus de brome et bouillait à 140°, tandis qu'en recueillant le gaz brut dans le brome on obtient en outre du tétrabromure d'allylène.

N° 54. — Sur la décomposition du permanganate d'argent et sur une association particulière de l'oxygène avec l'oxyde d'argent ; par M. A. GORGEU.

Le permanganate d'argent est facile à obtenir pur et cristallisé; il suffit, pour y arriver, de mélanger entre elles des solutions portées à 80° et modérément concentrées de permanganate de potassium et d'azotate d'argent; le tout, abandonné à un refroidissement lent, laisse déposer le permanganate d'argent sous la forme de beaux cristaux, qui, par leur aspect et leur éclat, rappellent le sel analogue de potassium; le sel d'argent est séparé de la partie légère à l'aide de quelques décantations brusques, lavé à l'eau froide et séché sur de la porcelaine dégourdie, puis dans le vide. Les cristaux ainsi obtenus sont anhydres, n'absorbent pas d'humidité, ne renferment pas de potasse et contiennent 17,55 centièmes d'oxygène en sus des protoxydes de manganèse et d'argent. Le nombre théorique exigé par la formule $Mn^2O7.AgO$ est 17,62 0/0.

La décomposition du permanganate d'argent peut s'opérer spontanément à la température ordinaire, à l'air libre ou au sein

de l'eau; elle est alors très lente; nulle encore au contact de l'air après plusieurs mois, elle exige plusieurs années pour être complète. On peut l'effectuer plus rapidement en exposant des cristaux entiers ou pulvérisés dans une étuve à eau bouillante pendant vingt à quarante heures, ou bien en maintenant à l'ébullition et mieux encore à 80° au-dessus d'un bain-marie et pendant plusieurs jours, une solution de permanganate d'argent renfermant en excès 10 à 20 grammes des cristaux de ce sel. A une température voisine de 135°, le permanganate d'argent se décompose brusquement et souvent avec déflagration; dans ces conditions la perte de poids est toujours inférieure de 1 à 3 centièmes à celle qu'exige le dégagement de 3 équivalents d'oxygène, fait qui trouvera plus loin son explication.

Ces produits de décomposition sont noirs, quand ils sont très divisés; autrement ils présentent la couleur et l'éclat demi-métallique de l'arsenic. Ils dégagent tous du chlore au contact de l'acide chlorhydrique; ceux qui ont pris naissance brusquement sont anhydres, les autres retiennent de 2 à 4 centièmes d'eau. Les résidus de décomposition spontanée peuvent en outre contenir une quantité notable d'acide carbonique absorbée à l'air ambiant pendant les années nécessaires à la décomposition complète du permanganate d'argent.

Le mode d'analyse quantitative indiqué par la nature des substances décelées par l'examen qualitatif, exigeait plusieurs opérations distinctes: attaque de la substance par les acides pour le dosage du manganèse et de l'argent; détermination de l'oxygène en sus des protoxydes par les liqueurs titrées, enfin dosage de l'eau et de l'acide carbonique à l'aide des procédés ordinaires dans les suroxydes qui contenaient ces éléments.

L'expérience a prouvé que cette manière d'opérer était insuffisante; elle laissait passer inaperçus de 1 à 3 centièmes d'un élément gazeux que l'on reconnut plus tard être de l'oxygène. On eut beau varier les modes de dosage de ce gaz, par exemple opérer au sein de liqueurs titrées d'acide oxalique, de sulfate ferreux ou d'acide arsénieux, on trouva toujours exactement les mêmes chiffres pour l'oxygène et par suite la même lacune dans les résultats analytiques.

Voici comment on a pu constater l'existence et déterminer la proportion de cet oxygène qui se dégage sous forme inactive du sein même des milieux réducteurs employés à la décomposition des suroxydes.

Le ballon dans lequel on faisait ordinairement le dosage de

l'oxygène avait été muni d'un bouchon percé de trois trous dont l'un servait au passage d'un tube, prolongé jusqu'au fond du ballon et destiné à l'arrivée du courant d'acide carbonique; le second était traversé par celui qui conduisait le gaz dans une cloche Dupré remplie de solution alcaline et le troisième supportait un tube-entonnoir fermé à sa partie supérieure par un bouchon et à sa partie inférieure par une baguette de verre munie de caoutchouc et glissant dans le bouchon. C'est au moyen de cet entonnoir que l'on devait introduire la substance à examiner au moment opportun.

Après avoir versé dans le ballon une quantité convenable d'eau contenant de 10 à 20 centièmes d'acide sulfurique et un excès connu d'oxalate d'ammoniaque, on bouchait le ballon et on faisait passer l'acide carbonique jusqu'à ce, que dans l'appareil Dupré, il apparût complètement absorbable; à ce moment on introduisait le suroxyde, on portait lentement le liquide du ballon vers 70 ou 80° pour achever la réaction et l'on n'arrêtait l'expérience qu'au moment où l'acide carbonique paraissait de nouveau entièrement absorbé par la potasse.

En opérant ainsi, on a toujours observé, à la partie supérieure de la cloche, un certain volume de gaz non absorbé. Ce gaz, recueilli dans un tube gradué, purifié par des agitations avec la potasse, a présenté les caractères d'un mélange d'oxygène et d'une petite quantité d'air, que l'on a évaluée d'après la proportion d'azote laissée insoluble par le pyrogallate de potasse.

La présence de cet oxygène inactif a été constatée aussi bien dans les produits de décomposition obtenus spontanément que dans ceux qui avaient été préparés lentement à 100° ou brusquement vers 135°. Le poids de ce gaz a constamment représenté, à quelques millièmes près, ce qui manquait en centièmes à l'addition des corps dosés dans les opérations antérieures.

Voici le tableau des analyses de divers échantillons résultant de la décomposition du permanganate d'argent opérée dans des conditions variées. On y distingue l'oxygène actif (A) décelé par les liqueurs titrées réductrices du même gaz inactif (I) recueilli à l'état de liberté. Effectués sur un même suroxyde à plusieurs reprises et dans les conditions les plus variées de température, de durée, d'acidité, ces deux dosages ont fourni des nombres constants pour chacun d'eux. Les chiffres qui indiquaient les proportions d'oxygène inactif trouvées dans plusieurs résidus de préparations analogues, ont présenté entre eux des différences notables, mais qui ne se sont pas élevées au delà de 0.5 0/0.

Les produits analysés ne communiquaient pas de coloration rose

à l'eau bouillante pure ou additionnée d'acide azotique ; ils étaient donc exempts do permanganate et de manganate d'argent.

Dans les manganates obtenus au-dessous de 100°, la proportion d'oxygène actif correspondant à celle qu'exige le protoxyde de manganèse pour produire l'acide manganeux et cette dernière combinaison étant la plus pauvre en oxygène qui puisse se produire en présence du permanganate d'argent toujours en excès pendant sa décomposition, au sein de l'eau chaude particulièrement, on a cru devoir regarder tout l'oxygène actif comme combiné au manganèse. Il n'y a que dans les suroxydes obtenus avec déflagration que cette proportion d'oxygène a été trouvée sensiblement inférieure au nombre théorique.

Manganites résultant de la décomposition du permangate spontanée.

	A l'air (10 années).		A 130° avec déflagration.	
MnO.....	32.66	18.30 % ox.	31.27	17.52 % ox.
O actif.....	7.31	en sus MnO.	7.28	en sus MnO.
AgO.....	52.85		55.58	
O inactif.....	1.40		2.23	
HO.....	4.10		0.30	
CO^2.....	1.10		»	
Perte.....	0.58		0.34	
	100.00		100.00	

	Au bain-marie (80°).		$(MnO^2)^2AgO^2HO$.	
MnO..	32.71	18.31 % ox.	32.28	18.38 % ox.
O actif.....	7.33	en sus MnO.	7.27	en sus MnO.
AgO.....	53.38		52.73	
O inactif.....	2.75		3.64	
HO.....	3.29		4.08	
Perte.....	0.54		»	
	100.00		100.00	

Ces analyses décèlent, dans tous les produits de la décomposition du permanganate d'argent, l'existence d'une proportion d'oxygène inactif variable avec les procédés de préparation employés, et tendant à se rapprocher d'une limite voisine de celle qu'exige la fixation d'un équivalent d'oxygène au delà du bioxyde de manganèse et du protoxyde d'argent.

Afin de déterminer auquel des deux métaux, manganèse ou argent, était associé l'oxygène inactif, on a d'abord recherché si les divers composés oxygénés du premier métal, décomposés dans le même appareil que les produits d'altération du permanganate

d'argent, donneraient naissance comme lui à un dégagement d'oxygène échappé à l'action de l'acide oxalique. Le résultat a été absolument négatif pour les bioxydes de manganèse hydratés les plus riches en oxygène (1), les manganites de potasse et de chaux, les manganates et les permanganates alcalins.

On s'est assuré, de plus, que dans les combinaisons où entrent les suroxydes de manganèse et le protoxyde d'argent, la présence de l'oxygène actif n'était pas un fait constant; le permanganate d'argent, ainsi que les manganites de ce métal résultant soit de l'action de l'acide manganeux sur l'acétate d'argent $(MnO^2)^4AgO$, soit de la décoloration du permanganate d'argent dissous par l'eau oxygénée $(MnO^2)^2AgO$, n'ont pas donné la moindre trace d'oxygène inactif.

On a été plus heureux avec le composé qui se dépose au pôle positif lors de l'électrolyse des solutions étendues ou concentrées de l'azotate d'argent. Les beaux cristaux que l'on obtient dans cette opération ne constituent pas un suroxyde d'argent, mais une combinaison que M. Berthelot a cru pouvoir considérer comme un sel argento-azotique $[(AgO^3)^4AzO^5]AgO.HO$.

Ce corps, dont j'ai préparé plusieurs échantillons au sein de liqueurs renfermant de 5 à 45 centièmes d'azotate, ne contient pas toujours la même proportion d'acide azotique; mais, au moment de sa décomposition au sein de l'acide oxalique additionné d'acide sulfurique, on a toujours recueilli dans l'appareil Dupré une proportion notable d'oxygène : de 1 à 2 centièmes du poids des suroxydes expérimentés.

Cette forme inactive d'une partie de l'oxygène combiné devait passer inaperçue aux yeux de M. Berthelot, parce qu'il évaluait la proportion d'oxygène d'après le volume de ce gaz dégagé par le composé argentique sous l'influence de la chaleur.

Cet oxygène inactif ne se trouve pas dans le sel à l'état de perazotate : on peut, en effet, par l'action de l'eau chaude, lui enlever tout son azotate d'argent et une partie de son oxygène actif sans éliminer le gaz inactif.

Je me propose de soumettre cette combinaison à un examen particulier à cause de la propriété qu'elle possède, contrairement à ce qui arrive avec le manganite, objet de ce travail, de ne pas toujours oxyder la même proportion d'acide oxalique, et par suite de donner pour l'oxygène inactif des chiffres variables sur un même échantillon.

(1) Même résultat négatif avec le suroxyde déposé au pôle positif, lors de l'électrolyse de l'azotate manganeux dissous.

Pour le moment, m'appuyant sur ce fait qu'il existe des suroxydes d'argent dans lesquels un tiers ou un quart de l'oxygène en sus du protoxyde est inactif vis-à-vis des milieux réducteurs, je crois pouvoir conclure que, dans les produits de la décomposition du permanganate d'argent, la présence de l'oxygène inactif que l'on y constate se rattache à celle de l'oxyde d'argent.

L'examen des propriétés du manganite préparé au bain-marie a particulièrement attiré mon attention : il se trouvait être celui qui contenait la plus forte proportion d'oxygène inactif, et son mode de préparation excluait toute idée de réduction du protoxyde d'argent et de décomposition de l'acide permanganique au-dessous du bioxyde ; enfin l'acide manganeux y ayant pris naissance à une température très modérée et au sein de l'eau, devait y avoir conservé, à peu près, toute l'énergie de ses propriétés acides.

Tout en exposant les propriétés de ce produit de décomposition, on essayera de jeter quelque jour sur la nature du suroxyde d'argent qu'il renferme.

Lorsqu'on veut en préparer une quantité importante, il faut opérer dans un ballon de 250 centimètres cubes rempli d'eau, et dans lequel on a introduit 20 à 25 grammes de permanganate d'argent, c'est-à-dire une quantité bien supérieure à celle qui peut être dissoute. On peut ainsi, après les dix premières heures, obtenir de 5 à 10 grammes de manganite, que l'on sépare du permanganate en excès à l'aide d'une eau chaude dont la température ne doit pas dépasser 75°. Le résidu insoluble est ensuite séché sur de la porcelaine dégourdie et exposé pendant vingt-quatre heures à l'air.

Le manganite exposé dans le vide n'y change pas de poids : l'eau qu'il renferme y est donc à l'état de combinaison.

Soumis à l'action de la chaleur, il commence à perdre son oxygène inactif avant la température qu'exige la décomposition de l'oxyde d'argent. A l'air libre, le dégagement de cet oyygène commence vers 150°, 30° environ avant la réduction du protoxyde d'argent; en vase clos et sous la pression atmosphérique, ce dégagement ne s'effectue que vers 230°, 100° au moins avant la décomposition du protoxyde d'argent, et, dans tous les cas, bien au-dessous de la température qui préside à la réduction de l'acide manganeux, 400 à 450°.

Le degré de chaleur qui produit, en vas clos ou ouvert, la séparation de l'oxygène inactif étant sensiblement le même que celui qui provoque la décomposition du carbonate d'argent, peut-on en conclure que l'oxygène inactif est combiné au protoxyde d'argent au même titre que l'acide carbonique dans le carbonate de ce

métal ? Pareille conclusion serait bien prématurée, à cause de l'influence de l'acide manganeux, et tant que l'on n'aura pas constaté les effets de la chaleur sur un suroxyde d'argent « isolé » voisin de AgO^2 et contenant, lui aussi, un équivalent d'oxygène inactif.

Les manganites de suroxyde d'argent, au contact du papier de tournesol rouge humide, exercent sur lui une action alcaline moins énergique que celle du protoxyde d'argent et semblable à celle du carbonate ; mis en suspension dans les solutions d'azotate et d'acétate d'argent, ils ne leur communiquent pas de réaction acide. Dans les mêmes conditions, tout acide manganeux préparé au-dessous de 100° eût rougi fortement le tournesol et acidifié franchement les sels d'argent.

Les solutions étendues d'ammoniaque, à 5 grammes par litre, et d'azotate de cette base, à 2 centièmes, toutes deux capables de dissoudre rapidement le protoxyde d'argent, n'enlèvent aux manganites qu'une faible proportion de celui-ci. L'acide azotique, additionné de 40 volumes d'eau, ne leur enlève que la moitié de l'argent qu'ils contiennent.

Ces faits concernant les papiers réactifs et l'action des dissolvants ordinaires de l'oxyde d'argent, paraissent démontrer que l'acide manganeux et le composé oxygéné de l'argent sont rattachés entre eux par un véritable état de combinaison. Mais ici encore, avant de conclure définitivement, il faudrait connaître les propriétés du suroxyde « isolé » à l'égard des réactifs ci-dessus employés.

Une solution de potasse modérément concentrée exerce sur les manganites d'argent une action décomposante, qui présente une certaine analogie avec celle qu'elle fait éprouver à l'eau oxygénée ; elle en dégage l'oxygène inactif lentement à froid et rapidement à chaud. On ne peut cependant en conclure que ce dernier gaz se trouve dans les manganites à l'état d'eau oxygénée, puisqu'on en trouve plus de 2 centièmes encore dans les résidus « anhydres » obtenus à 135° avec déflagration.

Les faits qui amènent à douter que, dans les produits de la décomposition du permanganate d'argent, l'oxygène inactif se trouve associé sous forme d'occlusion, sont les suivants : étant donnée la densité moyenne, 5.8, des manganites hydratés, et leur teneur la plus forte, 2,75 centièmes en oxygène inactif, il faudrait admettre qu'ils eussent condensé 113 volumes d'oxygène, et le protoxyde d'argent seul au moins 226, et cependant l'expérience prouve que les manganites ne provoquent pas l'inflammation d'un courant d'hydrogène sec. L'inactivité de l'oxygène associé aux manganites

est encore plus concluante ; on ne constate pas, en effet, que ce gaz jouisse de propriétés oxydantes plus prononcées que l'oxygène libre ; or, le caractère distinctif de l'occlusion est, on le sait, de communiquer aux gaz condensés une exagération prononcée dans leur activité, qui devient à peu près celle qu'ils présentent à l'état « naissant ».

Il me reste à mettre en évidence les propriétés qui distinguent le suroxyde d'argent à oxygène inactif de plusieurs suroxydes métalliques, entre autres ceux de l'hydrogène, du potassium, du baryum, du manganèse et du plomb.

Les manganites à suroxyde d'argent, traités à froid par l'acide chlorhydrique, dégagent d'abord un gaz incolore ; c'est leur oxygène inactif ; l'acide manganeux est ensuite attaqué à la manière ordinaire. Les acides azotique, sulfurique, etc., provoquent également le départ de ce gaz. Dans cette action des acides, se produit-il de l'eau oxygénée ? Il était important d'être fixé sur ce point, car, dans le cas de l'affirmative, la présence de l'oxygène recueilli au haut de la cloche Dupré ne devait plus être considéré comme primitivement combiné sous sa forme inactive, mais bien comme le résultat de l'action réciproque survenue entre l'eau oxygénée produite et le bioxyde de manganèse encore inattaqué.

Pour y arriver, on a soumis un poids connu de manganite à l'action d'un acide qui n'exerçât pas d'action dissolvante et décomposante notable sur l'acide manganeux ; l'acide azotique, étendu de 5 à 10 volumes d'eau, que l'on a fait agir à froid d'abord et ensuite à l'ébullition.

Dans ces conditions, l'acide manganeux est resté insoluble, et les quatre cinquièmes au moins de l'argent ont été dissous ; l'eau oxygénée qui aurait pris naissance, se trouvant en contact avec du bioxyde de manganèse hydraté dans un milieu fortement acide, on aurait dû réduire jusqu'à l'état de protoxyde une quantité facile à calculer d'après l'équation

$$MnO^2 + HO^2 + AzO^5 = AzO^5MnO + HO + O^2.$$

et dont la présence pouvait être aisément constatée dans la solution azotique filtrée. C'est ce que l'on n'a pas observé. La proportion de manganèse dissoute a été trouvée insignifiante et seulement en rapport avec l'action à peu près nulle de l'acide sur le bioxyde de manganèse.

Cette action des acides sur le produit de la décomposition du permanganate d'argent, s'opérant sans formation d'eau oxygénée et avec dégagement d'oxygène inactif, distingue le suroxyde d'ar-

gent qu'il renferme du bioxyde de baryum et du suroxyde de potassium que contient la potasse maintenue en fusion au contact de l'air, car ces deux derniers, au contact des acides, donnent naissance à de l'eau oxygénée sans perte d'oxygène.

L'action décomposante de l'acide sulfurique exercée en présence du sulfate ferreux n'étant accompagnée, de la part de l'oxygène associé au protoxyde d'argent, d'aucune oxydation du milieu réducteur, établit une distinction bien tranchée entre le suroxyde d'argent et tous ceux que nous lui comparons. Enfin il se sépare encore plus radicalement des bioxydes de manganèse et de plomb qui, tous deux, au contact de l'acide chlorhydrique, dégagent du chlore, et dans lesquels tout l'oxygène en sus des protoxydes, mieux encore que celui des suroxydes de baryum et de potassium, se montre instantanément et intégralement actif à l'égard des solutions réductrices au sein desquelles leur décomposition est effectuée.

On le voit donc, l'hypothèse de l'occlusion n'est pas à l'abri d'objections sérieuses ; celle d'une combinaison proprement dite présente aussi ses difficultés : il n'est pas facile, en effet, d'admettre l'existence d'un véritable suroxyde d'argent inférieur au bioxyde et n'exerçant aucune action oxydante sur l'acide oxalique, lorsque l'on voit, dans le produit de l'électrolyse de l'azotate d'argent, une partie de l'oxygène qu'il renferme agir sur ce même corps réducteur.

Il faudrait, avant de se prononcer à ce sujet, connaître mieux les propriétés des suroxydes d'argent purs et particulièrement le sesquioxyde d'argent découvert par M. Berthelot (*Annales de chimie et de physique*, t. **21**, p. 164 : 1880), et rechercher si l'oxygène inactif ne peut se trouver associé à d'autres oxydes que celui de l'argent ; j'ai commencé des recherches dans ces deux sens ; elles feront l'objet d'une communication ultérieure.

La seule conclusion qu'il me soit permis, en ce moment, de tirer des faits exposés dans ce travail, c'est qu'il peut exister, entre les oxydes métalliques et l'oxygène, une association distincte de celle qui est connue sous le nom d'occlusion et de l'état de combinaison proprement dit. Le caractère distinctif de cette association serait de produire, lors de sa rupture, la séparation de tout ou partie de l'oxygène, qu'elle renferme en sus du protoxyde, sous une forme aussi peu active que celle que possède ce gaz à l'état de liberté.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du chlore sur le ruthénium; sesquichlorure, oxychlorure; A. JOLY (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 291). — D'après Claus, le ruthénium chauffé dans un courant de chlore donnerait le chlorure $RuCl^2$. En répétant cette expérience à 360° avec un métal très divisé, on a obtenu une chloruration intermédiaire entre $RuCl^2$ et Ru^2Cl^6.

Mais en chauffant le métal très divisé soit à 360° soit à 440°, dans un mélange d'oxyde de carbone et de chlore, en ayant soin de laisser le chlore dominer, on voit le métal augmenter considérablement de volume, jusqu'à 13 fois le volume primitif; au bout de six heures de chauffe, la chloruration n'augmente plus; il reste toutefois un peu de métal inattaqué, mais le produit de la réaction a pour composition Ru^2Cl^6.

Le sesquichlorure Ru^2Cl^6, ou plus simplement $RuCl^3$, est insoluble à froid dans l'eau et les acides minéraux et organiques. L'eau bouillante le détruit lentement; la liqueur devient acide et prend une légère coloration bleue, mais la majeure partie de la matière reste à l'état d'une poudre noire insoluble; ni le chlorure de carbone, ni le sulfure de carbone, ni le chloroforme, ni le trichlorure de phosphore, ni l'éther ne le dissolvent. Mais lorsqu'on le maintient en digestion, pendant quelques heures, avec de l'alcool absolu, en tube scellé (50^{cc} alcool pour 1 gr. de matière), il s'y dissout lentement et le ruthénium non attaqué reste comme résidu.

La solution dans l'alcool absolu est violet-pourpre intense; mais l'eau, même en très faible quantité, fait virer la couleur au violet-bleu, puis au bleu foncé. Ce changement est plus rapide à 60°.

La dissolution dans l'alcool absolu, évaporée dans le vide sec, donne un résidu brun aux reflets mordorés de chlorure inaltéré. Mais, si l'on distille la liqueur bleue, elle laisse un produit noir qui, séché à l'étuve vers 150°, a la composition d'un oxychlorure $Ru(OH)Cl^2$. La transformation de la liqueur *violet-pourpre* en liqueur *bleue* est donc la suivante :

$$RuCl^3 + H^2O = Ru(OH)Cl^2 + HCl$$

l'acide chlorhydrique se retrouve, en grande partie du moins, à l'état de chlorure d'éthyle dans les produits distillés.

L'oxychlorure est très soluble dans l'eau, qu'il colore en bleu-indigo ; la liqueur est neutre ; mais si on l'étend, elle se trouble lentement à la température ordinaire et laisse déposer un précipité floconneux brun-noir d'hydrate de sesquioxyde $Ru(OH)^3$.

Fortement acidulé par l'acide chlorhydrique et concentré par la chaleur, l'oxychlorure bleu donne une dissolution brune, jaune lorsqu'elle est étendue. Cette dissolution, identique à celle que l'on obtient en attaquant le peroxyde RuO^4 par l'acide chlorhydrique ou en dissolvant le sesquioxyde dans cet acide, renferme non le chlorure libre, comme on le croyait jusqu'ici, mais, un chlorhydrate de chlorure, stable à l'état solide jusqu'à 150° environ ; vers 200° ce chlorhydrate se transforme en chlorure anhydre. A la température ordinaire, la soude précipite des dissolutions du chlorhydrate, du chlorure ou de l'oxychlorure, le ruthénium à l'état d'oxyde hydraté, et la fin de la réaction, si l'on opère en présence de la phtaléine du phénol, est accusée avec une remarquable netteté. L'emploi d'une liqueur titrée de soude permet donc de vérifier facilement toutes ces transformations.

L'oxychlorure fixe l'ammoniaque et donne un produit soluble dans l'eau en rouge intense. Cette couleur vire au jaune par l'acide chlorhydrique.

Pour expliquer l'influence de l'oxyde de carbone dans cette préparation, on peut admettre la formation d'un chlorure de ruthénium-carbonyle, analogue aux composés du platine de même nature trouvés par M. Schützenberger. Un excès de chlore transformerait le corps intermédiaire en chlorure. De fait, si on opère en présence d'un excès d'oxyde de carbone, il se forme un produit renfermant de l'oxyde de carbone. P. A.

Nitration des hydrocarbures de la série du méthane ; D. KONOVALOFF (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 26). — On admettait généralement que, dans la série du méthane, on ne peut remplacer directement un atome d'hydrogène par AzO^2.

Cependant, en chauffant en tubes scellés à 130° l'hexane normal avec de l'acide azotique, de densité 1,075, on obtient 50 0/0 de la quantité théorique de nitrohexane brut.

Le nitrohexane $C^6H^{13}AzO^2$, purifié par distillations répétées, bout à 176°.

$$d_0^0 = 0,9509, \qquad d_0^{20} = 0,9357.$$

Il se dissout dans la potasse concentrée. L'acide azoteux colore cette solution en bleu-verdâtre.

Réduit en solution alcoolique, au bain-marie, par la poudre de zinc et l'acide acétique, il donne la *méthylbutylcétone* $CH^3COC^4H^9$ et l'*hexylamine* bouillant à 116-118°.

Ces réactions fixent la constitution du nitrohexane qui est

$$CH^3CHAzO^2\text{-}(CH^2)^3\text{-}CH^3.$$

L'*octane*, dans les mêmes conditions, donne un nitro-octane secondaire, une amine, et une cétone. P. A.

De la fixation de l'iode par l'amidon ; E. ROUVIER (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 128). — On ajoute à de l'eau amidonnée, limpide, du chlorhydrate d'ammoniaque pour précipiter l'iodure d'amidon, puis une solution titrée d'iode. Si on augmente peu à peu la quantité d'iode ajoutée, il arrive un moment où la liqueur filtrée ne contient plus d'amidon, ce qu'on reconnaît avec une dissolution d'iode. Si alors on augmente peu à peu la quantité d'iode ajoutée, ce corps n'apparaît pas immédiatement dans le liquide filtré, mais seulement quand la quantité d'iode est beaucoup plus considérable.

Il paraît résulter de ces expériences qu'il existe plusieurs composés formés par l'iode et l'amidon. P. A.

Sur la réduction de l'hexachlorure de benzène. Régénération du benzène ; J. MEUNIER (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 75). — L'α-hexachlorure de benzène se réduit avec une extrême facilité, en donnant le benzène et non pas, comme on aurait pu le supposer, l'hexahydrure C^6H^{12}.

La réduction se fait en chauffant doucement un mélange de 250 grammes d'hexachlorure, 175 grammes de zinc ordinaire et 300 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

Le produit de réduction présente tous les caractères du benzène ; il est absolument exempt de thiophène. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 AVRIL 1892

Présidence de M. BÉCHAMP.

Sont nommés membres :

MM. SEYEVETZ et Henri BANÈS.

Est proposé comme membre :

M. E. MANTOIS, verrier, rue Lebrun, 30, Paris, présenté par MM. VERNEUIL et HANRIOT.

M. GUNTZ entretient la Société de ses recherches sur les propriétés du manganèse obtenu par distillation de son amalgame dans le vide vers 250°, et insiste particulièrement sur la réduction de l'oxyde de carbone, des acides carbonique et sulfureux, du bioxyde d'azote et du chlorure de bore par ce métal.

Dans deux autres communications, M. Guntz étudie l'action de l'oxyde de carbone sur le fer et relate les faits qui rendent probable la présence du fer carbonyle dans certains gaz d'éclairage.

Au sujet d'une communication récente de M. Perrier où ce chimiste dit que le métaphényltoluène n'était pas encore connu, M. ADAM rappelle qu'il a fait la synthèse de ce corps par le biphényle, le chlorure de méthyle et le chlorure d'aluminium [*Annales de chimie et de physique* (6, t. **15**, p. 242)].

SÉANCE DU 4 MAI 1892.

Présidence de M. ADRIAN.

Est nommé membre : M. MANTOIS.

Sont proposés comme membres :

M. E. FISCHER, professeur à l'Université de Wurtzbourg, présenté par MM. FRIEDEL et COMBES.

M. Roussel, pharmacien, 2, rue du Cherche-Midi, présenté par MM. Gasselin et Lafon.

M. Moitessier présente, au nom de M. Bertin-Sans et au sien, un travail sur la formation d'oxyhémoglobine à l'aide de l'hématine et d'une matière albuminoïde.

Les auteurs ont obtenu les éléments à recombiner en partant du sang de bœuf ou de cristaux d'oxyhémoglobine de chien. La matière albuminoïde a été dissoute dans l'eau et l'hématine dans de l'alcool acidulé par l'acide tartrique. En neutralisant très lentement le mélange de ces deux solutions devant la fente du spectroscope, le spectre de l'hématine fait place à celui de la méthémoglobine acide, puis à celui de la méthémoglobine alcaline par un très léger excès d'alcali. L'addition de sulfure ammonique au liquide fait alors apparaître le spectre de l'oxyhémoglobine, puis celui de l'hémoglobine réduite, qui redonne le précédent par agitation à l'air.

L'hémoglobine de synthèse a pu être transformée en carboxyhémoglobine par l'oxyde de carbone, en méthémoglobine par le ferricyanure de potassium, en thiométhémoglobine par un excès d'hydrogène sulfuré.

Les auteurs se proposent de poursuivre leurs recherches en vue de faire cristalliser leur hémoglobine de synthèse.

M. Trillat a obtenu les chlorhydrates de diméthyl- et de diéthylaniline cristallisés par l'action du gaz chlorhydrique sec sur ces deux bases. Ces cristaux sont très déliquescents.

M. Béchamp rappelle qu'il a antérieurement annoncé que l'acidité du lait ne tient pas à la présence d'un acide libre, mais à l'existence d'un bicaséinate alcalin, la présence d'un acide libre dans le lait entraînant la coagulation de la caséine. Une partie de l'acidité peut également être due aux matières extractives du lait.

M. Istrati a fait l'étude des pétroles de Roumanie. Ils se distinguent des pétroles américains et russes par leur composition centésimale ainsi que par la forte proportion de pétrole lampant qu'ils renferment (55 0/0 en moyenne). Le pétrole de Roumanie a une densité 0,78 beaucoup plus faible que celles des pétroles russes et américains.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 55. — Sur quelques propriétés du manganèse; par M. GUNTZ.

Les réactions chimiques du manganèse obtenu par distillation de son amalgame ont été peu étudiées. Je vais indiquer ici quelques propriétés intéressantes du métal ainsi préparé.

Pour préparer l'amalgame, on électrolyse une solution concentrée de chlorure de manganèse en se servant, comme pôle négatif, du mercure. Lorsqu'on prend un courant aussi intense que possible, de 15 à 20 ampères, il faut avoir soin de refroidir continuellement la solution par un serpentin traversé par un courant d'eau froide, car sans cela la solution se met rapidement à bouillir et le rendement devient mauvais.

Au bout de quelques heures, on décante la solution, on lave rapidement le mercure à l'eau froide, puis on le sèche avec du papier à filtre; si l'on a pris de 4 à 500 grammes de mercure, l'amalgame se solidifie; on l'exprime d'abord dans une peau de chamois, ensuite sous une forte presse dans des doubles de papier-filtre, et l'on obtient un amalgame solide, très riche en manganèse.

Cet amalgame se casse facilement en fragments que l'on peut introduire dans le tube où on le distille. Pour obtenir un métal actif, je faisais la distillation dans le vide fourni par une bonne trompe, c'est-à-dire 2 à 3 centimètres de mercure.

Dans ces conditions, la distillation commence déjà vers 200°; on élève peu à peu la température jusqu'à 250°, qu'on maintient jusqu'à ce qu'il ne passe plus de mercure à la distillation; on laisse refroidir le métal soit dans le vide, soit dans un courant d'hydrogène.

Le métal ainsi obtenu est pyrophorique, comme l'a montré M. Moissan; projeté dans l'air, il brûle en donnant des gerbes d'étincelles.

Son activité chimique est très grande : il décompose facilement les substances réputées les plus stables.

Action sur l'oxyde de carbone. — Le métal pyrophorique est chauffé en un point à une température voisine de 350° dans un courant d'oxyde de carbone pur; on constate que bientôt le man-

ganèse rougit en un point; on cesse alors de chauffer et on augmente la vitesse de l'oxyde de carbone ; le manganèse brûle alors dans le courant gazeux, et la chaleur dégagée dans la réaction suffit pour porter le métal au rouge blanc ; en même temps l'oxyde de carbone est absorbé totalement, si rapide que soit le courant gazeux; il se produit même, tellement la décomposition de CO est rapide, un vide partiel dans l'appareil.

Cette absorption s'explique par la formation d'oxyde de manganèse et de charbon, substances fixes toutes deux; cette réaction dégage de la chaleur. En effet, on a

$$Mn + CO = MnO \text{ précip.} + C \text{ am}..... \quad +33^{Cal},3$$

On peut d'ailleurs démontrer la formation du protoxyde de manganèse et du charbon de la manière suivante : on prend le produit noir ainsi obtenu et on le traite par un acide étendu SO^4H^2,HCl; il se dissout du MnO et il reste du carbone très divisé, combustible au rouge sur la lame de platine sans résidu. En même temps que MnO se dissout, il se dégage toujours un peu d'hydrogène provenant du manganèse non attaqué. Cet hydrogène a toujours une odeur caractéristique assez agréable lorsqu'elle est diluée. Cette odeur provient soit des carbures d'hydrogène résultant de l'action de l'acide sur le carbure de manganèse formé par l'action de C sur Mn au rouge, soit encore, plus probablement, de traces d'un hydrogène mangané; car, dans une expérience où cette odeur était particulièrement intense, l'hydrogène brûlant à donné des taches très faibles de manganèse.

Si maintenant, au lieu de distiller l'amalgame à une basse température, on le distille vers le rouge, ou qu'on chauffe fortement le métal avant d'y faire passer le courant d'oxyde de carbone, la réaction est moins énergique, l'incandescence plus faible; il faut également chauffer à une température plus élevée pour déterminer la combustion.

Si l'on emploie du manganèse métallique fondu, préparé par le procédé Deville, on constate que, même au rouge sombre, le métal pris soit en gros fragments, soit en poudre fine, décompose difficilement et lentement l'oxyde de carbone ; le métal se recouvre d'un dépôt noir de charbon et la réaction s'arrête.

On constate également une action, mais très faible, avec les ferro-manganèses du commerce.

J'ai chauffé, dans les mêmes conditions que précédemment, des alliages au titre de 80 et 64 0/0 de manganèse ; au rouge sombre seulement l'attaque commence et le métal noircit très légèrement.

L'action de l'acide carbonique sur le manganèse pyrophorique est la même que celle de l'oxyde de carbone.

Si l'on fait passer sur le métal légèrement chauffé un courant d'acide carbonique bien sec, on constate que le métal y brûle avec une incandescence plus vive encore qu'avec l'oxyde de carbone; il y a également formation de protoxyde de manganèse et de charbon. Cette réaction dégage également de la chaleur

$$2Mn + CO^2 = 2MnO + C..... \quad +46^{Cal},3$$

Ces deux réactions expliquent pourquoi le protoxyde de manganèse n'est réductible à aucune température par l'oxyde de carbone, comme l'a montré M. Moissan; car, s'il se formait la plus petite quantité de métal, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique formés seraient immédiatement réduits.

Mais comment alors peut-on expliquer la formation du manganèse par la méthode de M. Deville, c'est-à-dire

$$MnO + C = Mn + CO,$$

réaction qui se produit avec une absorption de $-33^{Cal},3$.

Deux hypothèses sont également possibles.

Dans la première, par suite de la variation des chaleurs spécifiques et des changements moléculaires du manganèse, de son oxyde et du carbone, la chaleur dégagée dans la réaction du manganèse sur l'oxyde de carbone décroît régulièrement et finit par changer de signe au rouge blanc; il y aurait alors renversement de la réaction et décomposition de l'oxyde de manganèse par le charbon; l'oxyde de carbone formé se dégageant au fur et à mesure de sa formation, la réaction inverse ne pourra se produire par refroidissement. On connaît un grand nombre de ces renversements de réaction avec la température; les plus connus sont le sesquichlorure de silicium et l'acide sélenhydrique.

La deuxième hypothèse, également admissible, mais moins probable cependant, consisterait à admettre la dissociation de l'oxyde de manganèse à la haute température où se produit la réaction; le carbone se combinerait alors à l'oxygène et s'éliminerait peu à peu à l'état d'oxyde de carbone.

Action de l'acide sulfureux. — Le manganèse pyrophorique agit également sur l'acide sulfureux gazeux. Lorsqu'on chauffe ce métal dans un courant de gaz SO^2, le manganèse brûle avec une très vive incandescence et l'acide sulfureux est absorbé totalement, même lorsqu'on cesse de chauffer.

$$3Mn + SO^2 = MnS + 2MnO..... \quad +82^{Cal},4$$

Il n'y a pas formation de sulfate ni de sulfite de manganèse; car, si on dissout le produit de la réaction dans HCl étendu, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et la liqueur ne décolore pas une solution d'iode. Traitée par l'acide azotique nitreux, la liqueur ne donne pas de précipité avec le nitrate de baryte.

Action du bioxyde d'azote. — Le manganèse pyrophorique s'enflamme la plupart du temps spontanément dans un courant de bioxyde d'azote; s'il n'est pas pyrophorique, on peut déterminer la réaction en chauffant très légèrement. Il y a formation de protoxyde et de suroxydes de manganèse. Une petite portion de l'azote est même absorbée pour donner de l'azoture de manganèse.

Action du chlorure de bore. — Si l'on fait passer un courant de vapeur de chlorure de bore bien pur sur du manganèse pyrophorique très légèrement chauffé en un point, le chlorure de bore est complètement absorbé et le manganèse devient incandescent; on cesse de chauffer sitôt que l'incandescence commence, et l'absorption du gaz est malgré cela si complète que, malgré un courant très rapide de chlorure de bore, il se forme dans l'appareil un vide qui peut soulever une colonne de 10 à 20 centimètres de mercure.

Il se forme dans ce cas du bore et du chlorure de manganèse. Si le courant de $BoCl^3$ est très rapide, la chaleur dégagée est très grande et presque tout le bore est à l'état de borure de manganèse; si au contraire le courant est lent, on obtient, après dissolution du produit dans l'acide chlorhydrique, une poudre brun marron clair, qui m'a semblé être le bore pur de M. Moissan.

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique étendu et froid le produit de l'action du chlorure de bore sur le manganèse, on constate qu'il se dégage toujours de l'hydrogène boré; car, si on enflamme le gaz qui se dégage, il brûle avec une flamme verte qui donne des taches noirâtres de bore lorsqu'on la coupe avec une soucoupe en porcelaine. Le gaz possède d'ailleurs l'odeur fétide caractéristique de l'hydrogène boré.

N° 56. — Action de l'oxyde de carbone sur le fer; par M. GUNTZ.

L'action de l'oxyde de carbone sur le fer et les oxydes de fer a été très étudiée jusqu'ici à cause de l'importance de cette réaction en métallurgie.

Stammer, le premier, observa qu'en faisant passer, à une température inférieure à celle du ramollissement du verre, CO sur de

l'oxyde de fer, on obtient à côté du fer réduit une quantité considérable d'un charbon volumineux.

Deville remarqua également que, lorsqu'on chauffe du fer dans un courant d'oxyde de carbone, le fer reste inaltéré dans les parties les plus chaudes, mais que dans les parties les moins chauffées il se dépose du carbone.

Lowthian Bell montra que dans la réduction des oxydes de fer, de nickel, de cobalt par l'oxyde de carbone, il se formait toujours du charbon.

Gruner, quelques années après, à la suite de nombreuses expériences, crut pouvoir affirmer que le fer pur ne décomposait pas l'oxyde de carbone exempt d'acide carbonique; mais M. Schützenberger, en répétant l'expérience de Deville sur l'action de CO sur le fer, montra qu'on ne pouvait admettre la théorie de Gruner, car il obtint un dépôt de charbon en faisant passer de l'oxyde de carbone parfaitement pur sur du fer également pur.

D'après M. Schützenberger, le fer agit sur l'oxyde de carbone comme il le fait sur l'ammoniaque, cette influence étant favorisée en outre par l'affinité du carbone pour le fer.

Les causes de la réaction sont cependant très simples, l'oxyde de carbone est décomposé par le fer parce que sa chaleur de formation est plus faible que celle du protoxyde de fer. On a en effet :

$$Fe + CO\ gaz = FeO\ hydr. + C\ am. \ldots\ldots\ldots + 20^{Cal},1$$

La chaleur dégagée dans cette réaction, décroissant avec la température jusqu'à devenir nulle et même négative à haute température, c'est ce qui explique l'expérience de Deville où le carbone se dépose seulement sur la partie du fer la moins chauffée.

Si cette cause n'a pas été toujours admise, cela tient à ce que l'on admet souvent, mais à tort, que nécessairement les substances stables sous l'action de la chaleur sont également résistantes aux réactions chimiques. Le sens des réactions ne dépend que des chaleurs de formation. Ainsi, l'oxyde de carbone qui est un corps très stable aux hautes températures est un corps facile à décomposer sous l'influence des substances oxydables, car il est formé avec un faible dégagement de chaleur

$$C\ am. + O\ gaz = CO\ gaz \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 14^{Cal},4$$

chaleur de formation du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde de mercure :

$$Hg\ gaz + O\ gaz = HgO\ sol. \ldots\ldots\ldots\ldots + 15^{Cal},5$$

Si, dans les réactions chimiques, l'oxyde de carbone ne se comporte pas comme une substance aussi oxydante que l'oxyde de mercure, cela tient à ce que, vu sa grande stabilité, il ne se dissocie pas sous l'action de la chaleur et que, par conséquent, il faut un travail préliminaire convenable pour amorcer la réaction. Si le métal soumis à l'action de l'oxyde de carbone se présente dans un état moléculaire convenable, la décomposition a lieu très facilement.

Ainsi, le manganèse pyrophorique brûle avec facilité dans l'oxyde de carbone une fois la réaction amorcée.

Ce fait se vérifie facilement avec d'autres métaux, Lowthian Bell ayant montré que la réduction des oxydes de fer, de nickel, de cobalt se fait par l'oxyde de carbone avec dépôt de charbon. Seulement, dans ces conditions, il se produit toujours des équilibres à cause de l'action inverse de l'oxyde de carbone sur les oxydes formés, parce que l'action oxydante de l'oxyde de carbone a lieu à des températures relativement basses comprises entre 100 et 400 degrés suivant l'état moléculaire du métal ou plutôt suivant l'activité chimique de ce dernier; l'action réductrice de l'oxyde de carbone commence en général à des températures plus élevées, vers 300° jusqu'au rouge.

On peut séparer ces deux réactions en employant un fer particulièrement actif.

Si on fait passer un courant d'oxyde de carbone sur du fer métallique provenant de la distillation dans le vide vers 250° de l'amalgame de fer obtenu par électrolyse, à la température ordinaire, on obtient un gaz très riche en fer-carbonyle, car si on chauffe le tube de sortie du gaz, on obtient en moins d'une minute un anneau miroitant de fer métallique beaucoup plus intense qu'avec le fer préparé par calcination de l'oxalate de fer dans l'hydrogène.

Si l'on chauffe le tube vers 150-160°, on constate qu'une partie du gaz est absorbé, avec formation de protoxyde de fer et de charbon. On peut, comme avec le manganèse, montrer ce résultat en dissolvant ce métal dans un acide étendu, il reste toujours un volumineux dépôt de charbon. Si l'on chauffe rapidement le métal à une température plus élevée, vers 300°, l'oxyde de carbone est absorbé presque intégralement au commencement de la réaction; puis, lorsque le dégagement se ralentit, on constate que l'oxyde de carbone est mélangé d'acide carbonique en petite quantité, provenant de la réduction partielle de l'oxyde de fer.

La réduction n'est jamais complète à cause de la réaction inverse, l'acide carbonique étant décomposé par le fer pour donner du protoxyde de fer, comme l'a montré M. Tissandier.

Si, au lieu de prendre le fer pyrophorique provenant de la distillation de l'amalgame de fer, on prend un métal provenant soit de la calcination de l'oxalate de fer, soit de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de fer, on constate que l'action de l'oxyde de carbone est la même, seulement moins intense et d'autant plus faible que le métal a été calciné à plus haute température. La décomposition a même lieu avec le fer métallique en poudre, seulement il faut élever davantage la température et elle est beaucoup plus lente.

Cette réaction, à cause de cela, doit avoir une grande influence dans la métallurgie du fer; elle explique pourquoi, dans une certaine zone du haut fourneau, le fer spongieux rencontrant de l'oxyde de carbone s'oxyde en donnant du carbone et du protoxyde de fer; que dans une autre zone cet oxyde de fer est réduit par l'oxyde de carbone pour donner du fer et de l'acide carbonique, et que finalement, en passant dans les zones chaudes du haut fourneau, le fer, au contact du carbone très divisé, se carbure avec facilité.

N° 57. — Sur la présence probable du fer-carbonyle dans certains gaz d'éclairage; par **M. GUNTZ.**

Depuis quelque temps, on peut constater à Nancy que les verres des lampes à gaz présentent souvent une altération curieuse.

Lorsqu'on laisse une lampe à gaz brûler un temps suffisamment long, de quarante à cent heures, sans nettoyer le verre, on constate que ce dernier se recouvre de taches blanches d'abord, qui deviennent roses, puis rouges. L'analyse montre que ces taches sont formées par de l'oxyde de fer. Ce dépôt d'oxyde de fer se forme sur tous les objets soumis pendant longtemps aux produits de combustion du gaz d'éclairage; je l'ai trouvé sur les petits capuchons en porcelaine qu'on place au-dessus des lampes à gaz, dans des plaques en porcelaine placées dans des lampes à gaz à récupérateur.

Il faut donc admettre que le gaz d'éclairage contient un composé de fer volatil. Quel est ce composé ? C'est ce que l'analyse directe ne peut montrer, vu les quantités infiniment petites qui doivent s'y trouver. Cependant l'étude détaillée des conditions d'épuration du

gaz d'éclairage me permettent d'affirmer que ce gaz doit être le fer-carbonyle.

Ce composé curieux, isolé par Mond, se forme en faisant agir, sur du fer divisé, du gaz oxyde de carbone ; ces conditions sont réunies dans la purification du gaz d'éclairage.

On sait que, pour débarrasser le gaz d'éclairage de l'hydrogène sulfuré, on le fait passer sur un mélange épurant connu sous le nom de Lamming. Il est constitué par un mélange de sulfate de chaux, d'oxyde de fer et de sciure de bois.

L'oxyde de fer réagissant sur l'hydrogène sulfuré, il y a formation de sulfure de fer et de soufre, et le mélange perd sa faculté d'épuration.

Comment régénérer un pareil mélange ? Autrefois, on réoxydait le sulfure de fer par exposition à l'air, et lorsque le mélange était devenu trop riche en soufre on le changeait : depuis peu, dans certaines usines, par raison économique, pour se débarrasser du soufre, on introduit dans les Lammings du fer en tournure : au contact de l'air humide, il y a sulfuration du fer par le soufre libre, puis transformation du sulfure de fer en oxyde de fer.

Mais on ajoute toujours un excès de fer métallique ; le gaz d'éclairage passe donc sur du fer métallique divisé, et comme il contient de 4 à 5 0/0 d'oxyde de carbone, le fer se trouve dans les conditions favorables à la formation du fer-carbonyle.

Il est donc à peu près certain que c'est là la cause de la présence de ce composé volatil dans le gaz d'éclairage.

Le renseignement suivant confirme absolument le fait :

Dans une ville aux environs de Nancy, l'on n'a constaté ce dépôt rouge d'oxyde de fer que depuis que l'usine à gaz se sert de mélanges épurants à base de fer métallique. Quelques jours après ce changement les verres de lampes présentaient déjà cette teinte rose caractéristique de l'oxyde de fer, qu'ils n'avaient jamais présentée avant.

N° 58. — Analyses de quelques fromages d'Angleterre; par M. le Dr A.-B. GRIFFITHS.

J'ai récemment analysé quelques fromages d'Angleterre.

Les analyses de ces fromages ont donné les résultats suivants (1) :

(1) Moyennes de quatre analyses en chacun des cas.

	Fromage de Stilton.	Fromage de Cheddar.	Fromage de Gloucester.	Fromage de Leicester.
Eau	31.22	36.34	34.10	34.77
Caséine	24.28	22.98	21.68	27.86
Corps gras	37.24	34.36	37.92	28.00
Matières solubles dans l'eau bouillante	3.40	2.10	1.98	5.21
Cendres	3.86	4.22	4.32	4.16

	Fromage de Cheshire.	Fromage de Cotherstone.	Fromage de Dorset.	Fromage de Wiltshire.
Eau	27.55	38.30	41.44	37.23
Caséine	31.00	23.82	22.25	26.52
Corps gras	36.00	30.25	27.56	27.82
Matières solubles dans l'eau bouillante	2.21	3.81	4.24	3.88
Cendres	3.24	3.92	4.51	4 55

Ces résultats sont ceux de fromages mûrs (non nouveaux), lesquels contenaient de nombreux microbes du genre *Tyrothrix*.

Le savant français M. Duclaux (1) a décrit, sous la rubrique commune de *Tyrothrix*, toute une série de bacilles qu'il a rencontrés dans la fermentation de la caséine du lait. La pullulation de ces microbes dans les fromages est la cause de leur maturation (*ripening* en langue anglaise), ce qui détermine souvent de profondes altérations, qui ont conduit M. Duclaux à des recherches, à des conséquences pratiques très importantes pour l'industrie laitière, non seulement en France, mais aussi en Angleterre et dans les autres pays.

J'espère que les résultats des analyses faites dans ce mémoire seront utiles aux chimistes français.

N° 59. — Étude sur la constitution du lait (le lait est-il acide ou alcalin); par **M. L. VAUDIN.**

1° Quelle est la matière colorante la plus convenable pour étudier la réaction du lait; de quel ordre est cette réaction, c'est-à-dire

(1) Duclaux, *Annales de l'Institut agronomique*, 1882; *Chimie biologique*, 1883, p. 639; *Le lait : études chimiques et microbiologiques*, 1887. — Voir aussi les mémoires de Freudenreich (*Annales de micrographie*, 1890, p. 257 et 353).

quelle est la résultante des actions chimiques exercées par les différents éléments constituant le lait, sur le réactif coloré choisi; quelle est sa valeur pour le lait des différentes espèces de mammifères?

2° Quelles sont les variations qui apparaissent dans le lait d'une même espèce sous les influences suivantes : (*a*) la gestation et la parturition; (*b*) la race; (*c*) le régime alimentaire; (*d*) la nature du sol?

3° Quelle est la modification que subit la réaction du lait lorsqu'on le soumet à l'action de divers agents capables d'en changer la composition : chaleur, alcool, présure, filtre?

4° A quels éléments faut-il attribuer la réaction du lait?

I. — Les matières colorantes d'origine végétale employées en acidimétrie formant pour la plupart une laque avec le caséum, j'ai fait usage de divers produits tinctoriaux désignés dans le commerce sous le nom d'hélianthine B, de rouge congo; j'ai employé aussi l'acide rosolique et la phtaléine du phénol. Après des essais comparatifs j'ai donné la préférence à cette dernière substance avec laquelle j'ai obtenu des résultats complètement satisfaisants. Elle ne communique aux liquides acides aucune coloration et elle vire brusquement au rouge avec une trace d'alcali (1). Elle titre nettement les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique et citrique; elle accuse l'acide phosphorique comme bibasique; d'ailleurs, elle n'est pas modifiée par les alcools, glycérine, mannite, phénol... (2).

Pour savoir si le lait est acide ou alcalin, voici le mode opératoire que j'ai suivi :

On colore de l'eau distillée, à laquelle on a ajouté préalablement quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine à 1/100, avec la plus petite quantité possible de lessive de soude étendue; et l'on verse dans ce liquide 10 à 20 centimètres cubes du lait frais à essayer. La coloration est détruite aussitôt avec le lait de brebis, de chèvre, de vache; elle est un peu plus lente à disparaître avec le lait de femme, de jument, d'ânesse, de truie, de chienne, mais *dans aucun cas* la coloration ne persiste après l'addition du lait.

Le lait des ruminants présente donc avec la phénolphtaléine une *réaction manifestement acide;* avec le lait des autres mammi-

(1) Joly, *C. R. Acad. des sc.*, t. **100**, p. 55; 1885.
(2) Berthelot, *Bull. Soc. chim.*, t. **43**, p. 536; 1885.

fères que je viens de citer, l'action, tout en étant moins prononcée, est également caractéristique.

Cette constatation faite, j'ai recherché quelle est la valeur de cette acidité dans le lait de ces différentes espèces de mammifères.

Pour effectuer ce dosage, j'ai employé une liqueur de soude étendue dont *un centimètre cube correspond à un centigramme d'acide phosphorique anhydre* (PhO^5).

J'ai opéré de la façon suivante :

Dans 100 centimètres cubes d'eau distillée, on verse quelques gouttes de solution au centième de phénolphtaléine, puis de la solution de soude pour obtenir une coloration rouge violet franche, on ajoute ensuite 20 centimètres cubes de lait avec une pipette jaugée ; le liquide devient blanc, on fait réapparaître la couleur immédiatement au moyen de la solution sodique. Supposons que pour arriver à ce résultat il faille $2^{cc},5$: par un calcul simple on en déduit que l'acidité du lait mis en expérience, évaluée en acide phosphorique, est égale à

$$\frac{0,025 \cdot 1000}{20} = 1^{gr},25 \text{ par litre.}$$

Les tableaux suivants indiquent les résultats que j'ai obtenus avec le lait d'animaux de plusieurs espèces. A la lecture, deux choses capitales nous frappent ; la première, c'est que, pour une même série d'animaux produisant un *lait normal*, fourni plus de quinze jours après la parturition, par une femelle en parfait état de santé et nourrie avec des aliments convenables et suffisants, l'*acidité est relativement peu variable* ; la seconde, c'est la différence très notable qui existe entre le lait des ruminants et ceux de la femme, de la jument, de l'ânesse..... La réaction acide de ceux-ci est si peu prononcée que l'on s'explique facilement pourquoi, jusqu'à présent, on les avait considérés comme neutres ou légèrement alcalins. Remarquons en passant que ces derniers sont très sucrés et relativement pauvres en matières protéiques ; c'est un fait sur lequel nous aurons à revenir à la fin de ce travail, je tenais à faire ce rapprochement dès à présent.

Lait de vache.

(Expériences faites dans les fermes des environs de Fécamp, sur le lait fourni par des vaches normandes, durham ou normandes croisées.)

Acidité par litre évaluée en acide phosphorique anhydre.

NUMÉROS.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
1	1.12	1.00	1.05	0.92	1.28	1.36
2	1.30	0.92	0.88	0.84	1.00	1.00
3	1.18	1.00	0.92	1.16	1.40	1.04
4	0.98	0.80	0.96	1.16	1.08	1.36
5	1.23	»	1.10	1.00	1.28	1.20
6	1.27	»	1.10	0.88	1.12	1.12
7	1.02	»	»	1.20	1.40	1.20
8	1.34	»	»	1.32	1.00	1.00
9	1.06	»	»	1.05	1.12	1.08
10	1.20	»	»	1.10	0.88	1.04
11	1.32	»	»	»	1.16	1.16
12	1.05	»	»	»	0.88	1.16

A. Vaches nourries au pâturage et au trèfle incarnat (mai-juin).
B. — au trèfle, à l'avoine verte et au colza (août).
C. — au trèfle incarnat (août).
D. — à l'avoine verte et à la vesce (août).
E. — paille, foin, tourteaux de colza et de coton (février).
F. — avec des résidus de distilleries de betteraves, paille, foin et son (février).

Laits de chèvre et de brebis.

NUMÉROS.	A.	B.	NUMÉROS.	A.	B.
1	1.17	1.70	6	1.20	1.50
2	1.08	1.35	7	1.32	1.85
3	1.10	1.65	8	1.40	1.60
4	0.64	2.15	9	1.04	1.40
5	0.92	2.05	10	1.28	1.65

A. Lait de chèvres nourries au pâturage (juin-juillet). — L'échantillon n° 4 a été fourni par une chèvre fatiguée que l'on avait traite plusieurs fois incomplètement dans l'espace de quelques heures.
B. Lait de brebis nourries au pâturage, provenant de la traite du matin (mai-juin).

Lait de femme.

NUMÉROS.	AGE DU LAIT.	DENSITÉ.	ACIDITÉ.
1	5 mois	1.030	0.22
2	4 —	1.0276	0.21
3	6 —	1.031	0.23
4	7 —	1.0304	0.36
5	3 —	1.032	0.33
6	3 —	1.031	0.32
7	14 —	1.0295	0.27
8	9 —	1.026	0.21
9	15 —	1.031	0.12
10	19 —	1.029	0.11
11	15 jours	1.029	0.15
12	9 mois	1.029	0.16

Laits de jument et d'ânesse.

NUMÉROS.	LAIT de jument.	LAIT d'ânesse	NUMÉROS.	LAIT de jument.	LAIT d'ânesse.
1	0.28	0.30	6	0.40	»
2	0.30	0.36	7	0.44	»
3	0.23	0.32	8	0.41	»
4	0.21	»	9	0.36	»
5	0.36	»	10	0.36	»

Lait de chienne.

Animal nourri au pain (âge du lait : trois mois).

Acidité..... 0.68

Lait de truie.

Acidité..... 0.34

Lait de chatte.

Nettement acide au tournesol (papier).

II. — Nous venons de voir que le *lait normal est acide* au moment même de son émission; examinons maintenant quelles sont les causes des variations que présente cette réaction.

En premier lieu je placerai l'influence de la gestation.

Dans les premiers mois de la grossesse, le lait ne présente pas de modifications sensibles ; ce n'est que lorsque la mamelle est sur le point de se tarir que l'on trouve une différence notable dans la composition et dans la réaction. Pour faire cette étude, j'ai analysé

du lait de vache obtenu dans les derniers jours de la lactation, la veille du vêlage et les jours qui l'ont suivi. J'indique ci-après non seulement les variations de l'acidité, mais encore la composition des échantillons de lait examinés; celle-ci nous sera très utile à connaître, lorsque nous voudrons discuter la signification de la réaction du lait.

Analyses de lait de vache (1)

indiquant l'influence de la gestion et de la parturition.

NUMÉROS.	DATES des analyses.	ACIDITÉ par litr.	EXTRAIT pour 100 p.	BEURRE.	SUCRE.	MATIÈRES protéiques.	CENDRES solubles.	CENDRES insolubles.	PHOSPHATE de chaux.
	1891.								
I	23 novembre	0.48	12.20	3.28	2.85	5.21	0.12	0.16	0.29
II	3 décembre	0.64	11.77	1.06	0.00	9.73	0.563	0.462	0.22
	1892.								
III	1er février	3.48	27.615	1.30	1.523	23.7	0.278	0.809	0,622
IV	3 —	2.76	24.49	6.32	2.17	11.911	0.250	0.839	0.63
V	8 —	1.60	14.37	5.18	4.07	4.35	0.235	0.535	0.40
VI	14 —	1.36	13.83	4.72	4.87	3.51	0.21	0.52	0.34
VII	20 —	1.14	15.03	5.72	4.85	3 78	0.20	0.48	0.36

Observations. — I. La vache donnait à peine un litre de lait dans la journée.

II. Depuis cinq ou six jours on ne trayait plus l'animal, l'échantillon qu'on a pu obtenir était peu considérable, 70 centimètres cubes environ; il était très jaune et présentait à l'examen microscopique de nombreux débris cellulaires.

IV. Échantillon du jour du vêlage.

. . . . . .

(1) Ces analyses ont été faites dans les conditions suivantes : l'*extrait* a été dosé par évaporation, à l'étuve à air chaud, de 10 centimètres cubes de lait, placés dans des capsules cylindriques à fond plat en platine de 7 centimètres de diamètre et 2 centimètres de hauteur. Le *beurre* a été obtenu au moyen de l'appareil d'Adam. La *lactose* a été dosée directement sur le lait étendu de 4 fois son volume d'eau.

Le dosage des *cendres solubles* et *insolubles* et du *phosphate de chaux* a été effectué ainsi : on carbonise l'extrait et on le traite par l'eau distillée bouillante à cinq ou six reprises; le liquide obtenu est filtré et évaporé pour avoir les cendres solubles; le filtre est incinéré avec son contenu pour avoir les cendres insolubles. Quand on a pesé ces dernières, on les dissout dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et on traite la solution par l'ammoniaque : le phosphate de chaux qui se dépose est recueilli sur un filtre lavé, séché, calciné et pesé.

Le poids des *matières protéiques* a été évalué par différence en retranchant de celui de l'extrait le poids des autres éléments dosés.

Il résulte de ces analyses que la réaction acide du lait diminue de près de moitié lorsque la vache pleine est sur le point de cesser de donner du lait; elle augmente au contraire, et devient deux à trois fois plus grande qu'en temps ordinaire, quand l'époque du vêlage approche.

J'ai constaté cette diminution et cette augmentation dans tous les cas où je les ai recherchées.

L'on sait que la nourriture des bestiaux a une certaine influence sur la qualité du lait; j'ai fait quelques essais dans le but de déterminer les variations qui se produisent en changeant le régime alimentaire.

On a pu voir dans le tableau I qu'il semblait y avoir de légères différences; pour résoudre la question avec certitude, j'ai opéré sur le lait fourni par un lot de quatre vaches normandes nourries différemment.

NATURE DES ALIMENTS.	ACIDITÉ PAR LITRE.			
	I.	II.	III.	IV.
Trèfle incarnat.....	1.25	1.12	1.04	1.16
Avoine verte, trèfle et colza.....	1.00	1.05	0.90	1.00
Tourteaux de colza et de coton, paille et foin	1.40	1.08	1.00	1.28
Résidus de distillerie de betteraves, paille, foin et son.....	1.36	1.04	1.00	1.36

L'écart, comme on le voit, est en général assez faible pour la même vache; si l'on examine maintenant le lait des trois traites de la journée, l'on remarque que le lait du soir est presque toujours moins acide que celui de midi et du matin.

	ACIDITÉ PAR LITRE.			
	I.	II.	III.	IV.
Lait du matin.....	1.28	1.12	1.40	1.00
— du midi.....	1.28	1.00	1.40	1.08
— du soir.....	1.12	0.88	1.16	0.88

L'acidité du lait ne varie pas non plus d'une façon sensible d'une race à l'autre; je l'ai déterminée sur le lait d'une douzaine de vaches

dont six appartenaient à la race normande pure, les autres à la race Durham. Ces animaux faisant partie de la même exploitation recevaient exactement la même nourriture; le vêlage avait eu lieu depuis six semaines à trois mois. Les chiffres trouvés sont très voisins.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Lait de vache normande.....	1.36	1.00	1.04	1.00	1.04	1.28
— durham	1.20	1.12	1.20	1.08	1.04	1.16

J'ai étudié l'influence qu'exerce la nature du sol sur le lait des vaches nourries sur des terrains différant surtout au point de vue de leur richesse calcaire. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Influence de la nature du sol.

NUMÉROS.	A.	B.	C.
1	1.36	1.21	1.20
2	1.00	0.96	1.40
3	1.28	1.04	1.24
4	1.08	1.02	1.00
5	1.04	1.04	1.40
6	1.16	0.92	1.16

A. Lait de vaches normandes et durham d'une ferme des environs de Fécamp nourries à l'étable avec des résidus de distilleries de betteraves, paille, foin et son (janvier 1892).

Nature du sol. La couche de terre arable qui recouvre les plateaux avoisinant la mer à Fécamp, est formée d'argile à silex peu calcaire qu'on est souvent obligé de marner.

B. Lait de vaches hollandaises et de diverses races croisées, nourries en liberté au pâturage dans la vallée de la Marne à Rouvroy (Haute-Marne) (septembre 1891).

Nature du sol. Terrain très calcaire appartenant au jurassique moyen.

C. Lait de vaches appartenant aux races bretonne et mancelle, nourries à l'étable avec son, foin et choux verts dans une ferme voisine de Châteaubriant (Loire-Inférieure).

Nature du sol. Sol peu calcaire (terrain silurien).

Les variations dans l'acidité que nous remarquons sont surtout importantes au point de vue individuel; d'une race à l'autre, elles

sont peu appréciables ou nulles. Quant à la nature des aliments et à la constitution du sol arable, elles semblent aussi avoir une certaine influence, mais celle-ci est loin d'être aussi caractérisée que celle qui résulte de l'individualité et surtout de l'approche du vêlage.

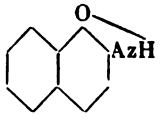
N° 60. — Sur les acides amidonaphtolsulfoniques ; par MM. Frédéric REVERDIN et Ch. de LA HARPE.

Nous avons observé qu'il se forme, lorsqu'on chauffe au bain-marie et en présence de l'air une solution du *sulfoamidonaphtol*

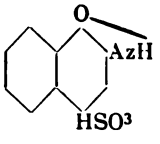
$$C^{10}H^5.OH.AzH^2.HSO^3 (1:2:4),$$

dans le carbonate de soude, une matière colorante violette, se fixant sur laine en bain acide pour donner en nuance foncée un noir doué d'une grande résistance à l'action du savonnage et de la lumière et se fixant aussi sur mordants métalliques, tels que le chrome, etc.

Une matière colorante douée des mêmes propriétés a été en outre obtenue en sulfonant le produit d'oxydation de l'amidonaphtol $C^{10}H^6OH.AzH^2$ (1 : 2) décrit par Liebermann (1) sous le nom d'*imidoxynaphtaline*



et nous avons supposé que notre matière colorante était probablement une *imidoxynaphtaline sulfonée* (2)



Cette observation a été pour nous le point de départ d'une étude de cette même réaction avec des sulfoamidonaphtols de diverses constitutions, ayant pour but d'obtenir d'autres matières colorantes analogues et de rechercher quelle est la relation qui existe entre la constitution des divers sulfoamidonaphtols et la nuance ou la valeur des matières colorantes dérivées.

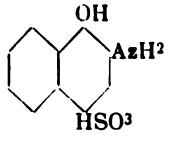
(1) *Liebig's Annalen*, t. **211**, p. 55.

(2) Brevet français 216353 du 25 septembre 1891 ; brevet provisoire anglais 16377 du 26 septembre 1891, et brevet allemand du 22 septembre 1891 n° 64043.

Les recherches scientifiques publiées peu après notre demande de brevet par O.-N. Witt et H. Kaufmann (1) sur les acides sulfonés de la β-naphtoquinone et sur l'acide α-naphtol-α-sulfoné, et spécialement celles de P. Seidel (2) qui ont paru plus récemment sur un acide sulfoné de l'amidonaphtol 1.4 et quelques-uns de ses dérivés, nous engagent à faire connaître les résultats obtenus par nous-mêmes.

Nous serions heureux que ces observations pussent contribuer à la connaissance des produits d'oxydation des sulfoamidonaphtols, dont l'étude au point de vue théorique a été entreprise presque simultanément par les auteurs que nous venons de citer.

Dérivés de l'α-naphtol. — *Sulfoamidonaphtol* 1.2.4



— Nous décrirons en premier lieu la matière colorante dérivée de ce sulfoamidonaphtol, toutes celles dont il est question dans ce travail ayant été obtenues de la même manière.

Le sulfoamidonaphtol 1.2.4 lui-même a été préparé par les méthodes ordinaires, soit en réduisant le dérivé nitrosé du sulfonaphtol 1.4, soit en réduisant les matières colorantes azoïques dérivées de ce même sulfonaphtol (3).

Le nitrososulfonaphtol a été obtenu, soit par nitrosation directe du sulfonaphtol, soit par nitrosation de l'acide α-oxynaphtoïque monosulfoné (4) de P. Seidler, nitrosation dans laquelle le groupe carboxyle est éliminé de même que l'ont observé Nietzki et Guitermann (5) dans l'action de l'acide nitreux sur l'acide α-oxynaphtoïque lui-même.

L'oxydation du sulfoamidonaphtol s'effectue de la manière suivante : on chauffe dans une capsule au bain-marie une solution de 30 grammes de sulfoamidonaphtol dans 500 centimètres cubes d'eau additionnée de 23 grammes de soude Solvay; on remue en remplaçant pendant les premières heures l'eau qui s'évapore, puis

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3154 et 3157.
(2) *D. ch. G.*, t. **25**, p. 423.
(3) König, *D. ch. G.*, t. **23**, p. 806, et O. N. Witt, t. **24**, p. 3157.
(4) König, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 787.
(5) *D. ch. G.*, t. **20**, p. 1274.

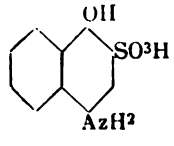
on continue à chauffer au bain-marie jusqu'à ce que la solution se concentre à 200 centimètres cubes environ et on laisse refroidir. La solution, verte au début, se colore peu à peu en brun et laisse déposer une poudre violet-noir, qu'on filtre et qu'on lave à l'eau froide ; les eaux de filtration colorées en brun renferment, comme produit secondaire, une matière colorante qui teint la laine en brun-rouge. Cette substance prédomine, du reste, toutes les fois que l'oxydation se fait dans un milieu acide et appartient peut-être aux dérivés sulfonés de la naphtoquinone dont parle Witt dans les travaux cités.

La matière colorante violette est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude avec une couleur violette, très soluble dans les alcalis; elle est précipitée de ses solutions, par addition d'acide, en flocons rouge-brun, qui prennent au bout de quelque temps une texture cristalline tout en devenant verdâtres.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration gris-verdâtre et elle est complètement précipitée de cette solution par l'eau.

Une matière colorante douée des mêmes propriétés, au point de vue de la teinture, sauf qu'elle paraît se fixer plus imparfaitement sur le coton mordancé aux sels métalliques, se forme en opérant comme P. Seidel (*loc. cit.*) l'indique pour l'acide sulfoné de l'amidonaphtol 1.4, c'est-à-dire en abandonnant longtemps à froid une solution étendue de sulfoamidonaphtol additionnée d'acétate de sodium ou plus rapidement en y faisant passer un courant d'air.

Sufoamidonaphtol 1.4.2



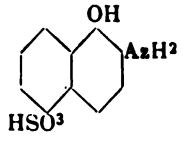
— Nous avons décomposé, par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, le dérivé diazoïque de l'acide α-naphtylaminesulfonée de Landshoff et Meyer (1). L'acide naphtol-sulfoné ainsi obtenu et qui correspondait par ses réactions à l'acide décrit par P.-T. Clève (2) a été copulé avec le chlorure de diazobenzène, puis la matière colorante rouge vif, peu soluble, réduite par le chlorure d'étain. Le sulfoamidonaphtol se précipite sous la forme d'une poudre cristal-

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 682 (R. brevet allemand du 21 janvier 1890, n° 56563).
(2) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3476.

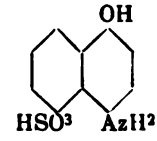
line légèrement rosée, un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'acide chlorhydrique; on l'obtient à peu près incolore en la redissolvant dans un mélange de carbonate et de sulfite de soude et précipitant cette solution par l'acide chlorhydrique. Il se colore en présence d'acétate de soude en rouge-violacé; sa solution dans le carbonate de soude, chauffée au bain-marie en présence de l'air, se colore en brun-jaunâtre; la matière colorante qui s'est formée ne peut être précipitée ni par le sel marin, ni par les acides, elle ne se fixe qu'imparfaitement en bain acide sur la laine qu'elle teint en brun-jaunâtre.

Le même résultat a été obtenu en partant du produit de réduction du dérivé de l'acide α-naphtol-sulfoné 1.2; ce dérivé nitrosé est précipitable par le sel marin en flocons jaunes.

Sulfoamidonaphtols 1.2.5 et 1.4.5.



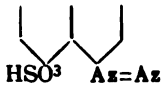
et probablement



— L'acide naphtylamine-sulfoné 1.5 de Witt a été transformé en dérivé diazoïque et celui-ci décomposé par l'acide sulfurique étendu; l'acide naphtol-sulfoné, qui en résulte (ne donnant pas de dérivé nitrosé précipitable par le sel marin, ce qui le distingue de l'acide 1.4), a été copulé avec le chlorure de diazobenzène et la matière colorante réduite.

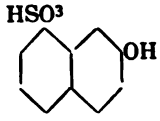
Le dérivé sulfoamidé correspondant nous a donné, dans deux premiers essais d'oxydation, des matières colorantes, un violet noir et un brun. Cela pouvait provenir du fait qu'il se forme à la copulation un mélange de dérivés ortho et para en proportions qui peuvent varier suivant la manière d'opérer; d'après Friedländer (1) il se formerait principalement le dérivé ortho.

Si l'on considère d'une part qu'avec l'α-naphtol on obtient fréquemment des mélanges de dérivés ortho et para (nitrosonaphtols par exemple) et d'autre part que le groupe azoïque paraît se placer avec plus de difficulté en position peri par rapport à HSO^3

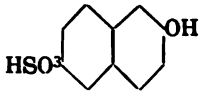


(1) Friedländer, *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*, t. 1, p. 393.

que dans une autre (l'acide crocique par exemple



qui se copule en position peri est moins facilement transformé en matière colorante que l'acide de Schæffer



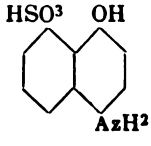
dans lequel les deux positions 1 et 8 sont libres), on pouvait bien supposer que dans la copulation avec l'acide naphtolsulfoné 1.5 il puisse se former des matières colorantes de positions différentes.

Aussi dans un troisième essai avons-nous fractionné à la purification la matière colorante formée en portions de solubilités et de nuances différentes. La partie la plus soluble et de la nuance la plus jaune a donné un produit de réduction difficilement soluble dont la solution dans le carbonate de soude se colore en vert au début et se comporte exactement comme la solution du sulfoamidonaphtol 1.2.4, elle fournit comme cette dernière une matière colorante violet-noir.

La partie la moins soluble, de nuance plus rouge, a donné un produit de réduction difficilement soluble, dont la solution dans le carbonate de soude s'oxyde en une matière colorante brune sans valeur.

Il est donc probable, par analogie avec les sulfoamidonaphtols 1.2.4 et 1.4.2, que la première dérive d'un sulfoamidonaphtol 1.2.5 et la seconde d'un sulfoamidonaphtol 1.4.5.

Sulfoamidonaphtol 1.4.8.

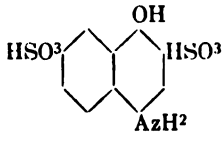


— En réduisant la matière colorante préparée par l'action du chlorure de diazobenzène sur l'acide naphtol-sulfoné (peri) nous avons obtenu un produit de réduction presque insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, soluble dans les alcalis. Sa solution dans l'ammoniaque, jaune au début, se colore en brun, de même

que celle dans le carbonate de soude; sa solution dans l'acétate de soude se colore à l'air en brun rougeâtre, puis violet.

Le produit d'oxydation préparé par la méthode ordinaire est très soluble, il n'est que fort peu précipité par le sel marin et pas du tout par l'acide chlorhydrique; il se fixe imparfaitement sur laine pour fournir un brun sale sans valeur.

Disulfoamidonaphtol 1.4.2.7.



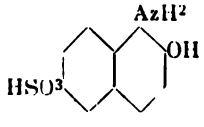
— Préparé par la méthode ordinaire en partant de l'acide α-naphtylaminedisulfoné de Kalle (1) ce disulfoamidonaphtol se sépare rapidement en cristaux blancs, peu solubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles blanches.

Il est soluble dans les alcalis; sa solution dans le carbonate de soude se colore en vert, passant au rouge par l'addition d'un acide; sa solution dans l'acétate de soude se colore à la surface en brun avec des reflets violets.

Oxydé en présence du carbonate de soude, il fournit une matière colorante, qui est pour la plus grande partie précipitée par le sel marin; cette couleur se fixe en bain acide sur la laine en une nuance rouge-violet assez vive; elle se fixe en outre imparfaitement sur coton mordancé aux sels métalliques pour donner des nuances gris-verdâtres que nous retrouverons chez quelques dérivés du β-naphtol.

Les eaux-mères renferment en petite quantité un brun-jaune très soluble.

Dérivés du β-naphtol. — *Sulfoamidonaphtol* 2.1.6. (Iconogène).



— Ce dérivé est trop connu (2) pour qu'il soit nécessaire de le décrire.

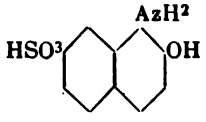
(1) Demande de brevet allemand 8883, du 21 juillet 1891.

(2) Griess, *D. ch. G.*, t. **14**, p. 2042. — Meldola, *J. chem. Soc.*, 1881, t. **1**, p. 47. — O. N. Witt, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 3468.

Sa solution se colore, en présence d'acétate de sodium, en brun rougeâtre.

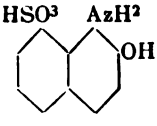
Sa solution dans le carbonate de soude se colore à l'air au début en brun-jaune, puis en vert-olive; l'addition de sel marin provoque la formation d'un précipité volumineux, soluble dans l'eau en vert, passant au rouge par addition d'acide. Cette matière colorante se fixe sur laine en nuance rouge-violet sale et sur coton mordancé aux sels métalliques en nuances gris à gris-verdâtre. Il est à remarquer qu'elle teint la laine chromée en nuance verdâtre.

Sulfoamidonaphtol 2.1.7



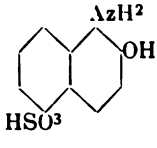
— Ce produit déjà décrit (O. N. Witt, *loc. cit.*), dérive de l'acide β-naphtol-δ-sulfoné de Cassella (1); sa solution dans l'acétate de soude se colore en brun. Il donne par oxydation une matière colorante, qui présente beaucoup d'analogie avec la précédente et avec la suivante; elle tire cependant mieux sur coton mordancé aux sels métalliques que cette dernière.

Sulfoamidonaphtol 2.1.8.

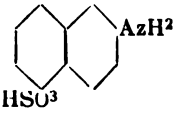


— Préparé par réduction de l'orangé de crocéine (Witt, *loc. cit.*), ce sulfoamidonaphtol donne à l'oxydation une matière colorante qui se fixe sur laine et sur coton mordancé en nuances de même nature que les deux précédentes et qui est douée des mêmes propriétés.

Sulfoamidonaphtol 2.1.5



— Ce dérivé (Witt, *loc. cit.*) obtenu en partant de l'acide γ-naphtylamine-sulfoné



(1) Brevet allemand du 21 juin 1888, n° 45221.

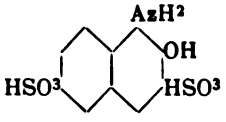
se sépare immédiatement pendant la réduction, sous la forme d'un précipité cristallin qui reste légèrement coloré ; on l'obtient presque blanc en dissolvant le produit de la réaction dans un mélange de carbonate et de sulfite de soude et précipitant par l'acide chlorhydrique.

La solution de ce sulfoamidonaphtol dans le carbonate de soude est jaune ; elle passe peu à peu au brun par l'action de l'air ; la matière colorante qui se forme est très soluble; elle ne peut être précipitée ni par le sel marin ni par les acides.

Elle se fixe sur laine pour donner une nuance brun-jaunâtre et ne se fixe pas du tout sur coton mordancé aux sels métalliques.

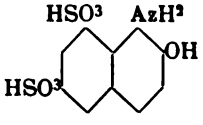
Comme on le voit, ce dérivé diffère totalement des précédents.

Disulfoamidonaphtol 2.1.3.6



— Préparé par réduction du ponceau 2 G (Witt, *loc. cit.*). Sa solution dans le carbonate de soude brunit au bout de peu de temps, sans devenir cependant très foncée; cette solution n'est précipitée ni par le sel ni par les acides et ne fournit pas de matière colorante.

Disulfoamidonaphtol 2.1.6.8



— Préparé par réduction de l'orangé G (Witt, *loc. cit.*), sa solution dans le carbonate de soude se colore au bain-marie et à l'air en brun ; l'acide chlorhydrique précipite de cette solution des flocons rougeâtres, qui se dissolvent en rouge dans l'eau et en vert dans l'eau alcaline ; la matière colorante, qui se forme du reste en petite quantité et qui pourrait bien provenir d'une impureté (acide monosulfoné, par exemple), possède les mêmes caractères que celle qui dérive du sulfoamidonaphtol 2.1.8. Les eaux-mères sont colorées en brun jaune.

En résumé, il résulte de nos observations que, parmi les *dérivés de l'α-naphtol* que nous avons pu examiner, ceux qui renferment le groupe amido en position ortho relativement à l'hydroxyle sont seuls susceptibles de donner des matières colorantes violet-noir du genre de celle qui fait l'objet de notre brevet. Ceux qui ren-

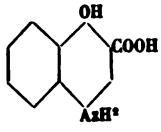
ferment l'amido en position para relativement à l'hydroxyle fournissent en général et en plus ou moins grandes quantités des matières colorantes de nuance brune, dont la plupart tirent mal sur laine (1).

Quant aux *dérivés du β-naphtol*, parmi ceux que nous avons examinés et qui renferment tous le groupe hydroxyle en position ortho relativement à l'amido, la plupart nous ont donné de véritables matières colorantes tirant bien sur laine en bain acide pour donner une nuance rouge-brun et sur coton mordancé aux sels métalliques pour donner des nuances gris à gris-verdâtre.

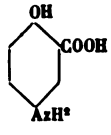
Le sulfoamidonaphtol 2.1.5, dont le produit d'oxydation donne une nuance brun-jaune et ne se fixe pas sur mordants métalliques ainsi que les dérivés disulfonés correspondant à l'acide R et à l'acide G, font exception à cette règle.

Il serait intéressant d'étudier au point de vue de leur constitution les matières colorantes du β-naphtol, ainsi que celles qui dérivent des sulfoamido-α-naphtols 1.2.4 et 1.2.5, mais n'ayant pas l'intention nous-mêmes de nous occuper de cette partie de la question, nous espérons que ces lignes engageront l'un ou l'autre

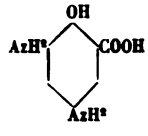
(1) Nous avons aussi observé cette tendance des dérivés para à donner des matières colorantes brunes avec quelques autres produits, tels que l'*acide amido-oxynaphtoïque*



et l'*acide mono-amidosalicylique*



L'*acide diamidosalicylique*



qui renferme un groupe amido en position ortho relativement à l'hydroxyle et l'autre en position para, fournit à l'oxydation un brun violacé.

Enfin l'acide amidonaphtolsulfoné de P. Seidel (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 423) qui possède probablement la constitution OH.AzH².HSO³ 1.4.2 donne à l'oxydation au bain-marie, en présence de carbonate de soude, une matière colorante brune sans valeur.

de nos collègues à bien vouloir s'en charger. Nous ne voulons pas terminer ce travail sans remercier les fabricants qui ont bien voulu mettre à notre disposition, avec leur libéralité bien connue, les substances authentiques qui étaient nécessaires, la Badische Anilin et Sodafabrik, L. Cassella et C°, Kalle et C°, Kern et Sandoz, Lansdhoff et Meyer, Meister Lucius et Bruning et Tillmann, E. ter Meer et C°. (Genève, mai 1892.)

N° 61. — Action des acides sur le sang et formation d'oxyhémoglobine à l'aide d'hématine et de matière albuminoïde; par MM. BERTIN-SANS et J. MOITESSIER.

Quand on fait agir sur des solutions étendues de sang de bœuf ou de cobaye des acides très dilués, l'oxyhémoglobine se transforme lentement en méthémoglobine, caractérisée par un spectre à quatre bandes dont la première de beaucoup la plus foncée et la plus nette correspond au λ 633. La transformation est d'autant plus rapide que la proportion d'acide est plus élevée, à condition toutefois de ne pas dépasser une certaine limite. En effet, à partir d'une certaine dose, la solution examinée au spectroscope présente, au bout d'un temps d'autant plus court que la quantité d'acide ajouté à été plus forte, une nouvelle apparence spectrale. Ce nouveau spectre est constitué sans doute comme le précédent par quatre bandes, mais il en diffère par la position des bandes; c'est ainsi que le milieu de la première qui est encore la plus foncée et la plus nette correspond au λ 648, si l'acide employé est l'acide lactique, tartrique ou sulfurique. La position de cette bande n'est pas du reste absolument constante; elle varie légèrement avec la nature de l'acide ajouté à la solution sanguine. On admet généralement que dans ces conditions la molécule d'oxyhémoglobine se décompose en hématine, matière albuminoïde et autres produits accessoires (acides gras, etc.). Les diverses termes de cette décomposition peuvent, suivant la concentration et la nature de l'acide, rester en solution. D'après Cazeneuve, l'hématine devrait sa solubilité dans une liqueur aqueuse et acide à la présence de matière albuminoïde.

Quoi qu'il en soit nous avons pu, en neutralisant lentement et progressivement avec de la soude étendue les solutions qui présentaient le dernier spectre (bande au λ 648), obtenir de nouveau de la méthémoglobine. Cette méthémoglobine repassait du reste à l'état d'oxyhémoglobine et d'hémoglobine réduite sous l'influence du sulfure ammonique.

On pourrait objecter que le composé que nous avons transformé

ainsi en hémoglobine, n'était qu'une méthémoglobine dont les bandes d'absorption auraient subi, sous l'influence d'un excès d'acide, un déplacement analogue à celui déjà signalé par Sorby pour l'hématine. Il n'en est pourtant certainement pas ainsi. En effet, en ajoutant à une solution sanguine un peu de ferricyanure et une dose convenable d'acide lactique, nous avons pu préparer un liquide présentant d'abord le spectre de la méthémoglobine, puis celui du composé en question ; la transformation s'effectuant sous la seule influence du temps. Or ce même liquide se comporte différemment, selon qu'on fait agir sur lui de l'hydrogène sulfuré alors qu'il renferme de la méthémoglobine ou l'autre composé. Dans le premier cas, il donne très nettement de l'hémoglobine et de la thiométhémoglobine; dans le deuxième, au contraire, il ne se produit aucune modification spectrale caractéristique.

Il nous a paru très probable, pour ces diverses raisons, que nous avons réellement dédoublé l'oxyhémoglobine en hématine, matière albuminoïde, etc., puis recombiné ces termes de dédoublement et obtenu de nouveau de l'hémoglobine.

Nous avons cherché à reproduire ces mêmes transformations après avoir décomposé, d'une façon *certaine*, *toute* la matière colorante du sang en hématine, et après avoir sépare cette hématine de la matière albuminoïde. Voici le procédé opératoire qui nous a paru donner les résultats les plus concluants :

Nous avons employé pour obtenir l'hématine et la matière albunoïde à recombiner : 1° du sang ; 2° des cristaux d'oxyhémoglobine. (Dans chaque cas nous avons opéré en présence des autres termes accessoires de décomposition de l'hémoglobine.)

1° On coagule du sang défibriné de bœuf ou de cobaye par deux fois son volume d'éther à 56°. Le coagulum est jeté sur un filtre, bien égoutté, puis traité à l'ébullition par l'alcool à 95 0/0 contenant de 8 à 10 0/0 d'acide tartrique. On filtre après refroidissement ; on obtient ainsi un liquide alcoolique brun foncé, renfermant en solution de la matière albuminoïde et de l'hématine (Cazeneuve, 1876). En versant goutte à goutte ce liquide dans un excès d'éther à 65° et mélangeant bien après chaque addition, la matière albuminoïde se dépose en flocons blancs, l'hématine et l'acide tartrique restant en solution dans un liquide parfaitement limpide. Le précipité séparé par décantation est lavé à l'éther à 65° et dissous dans de l'eau distillée. On a ainsi une solution incolore, donnant les réactions des matières albuminoïdes et ne présentant, même sous une très forte épaisseur, aucune bande d'absorption. D'autre part, la solution éthérée d'hématine est filtrée, puis évaporée au bain-

marie; le résidu est repris par très peu d'alcool. La solution alcoolique (1) obtenue présente bien le spectre de l'hématine pure dissoute dans l'alcool acidifié par l'acide tartrique (bande principale correspondant au λ 630).

On ajoute, devant la fente du spectroscope, à cette solution alcoolique acide d'hématine, la solution aqueuse de matière albuminoïde et on étend d'eau distillée de façon à porter le volume du mélange à 8 à 10 fois celui de la solution alcoolique employée. On voit dans ces conditions le spectre changer d'aspect; les bandes ont subi un déplacement vers l'extrémité la moins réfrangible du spectre : le milieu de la première (pour ne parler que de la plus nette), qui correspondait au λ 626, correspond maintenant au λ 648. Le nouveau spectre est identique à celui que nous obtenions précédemment en traitant directement une solution sanguine par l'acide tartrique concentré.

Si maintenant on neutralise lentement le mélange d'hématine et de matière albuminoïde avec de la soude étendue (1 0/0), on voit le milieu de la bande situé dans le rouge au λ 648 se déplacer peu à peu jusqu'au λ 633. Le liquide renferme à ce moment de la méthémoglobine acide. En effet, il en présente le spectre, et il suffit de rendre le milieu très légèrement alcalin pour voir le spectre de la méthémoglobine acide faire place à celui plus caractéristique de la méthémoglobine alcaline (2). Enfin l'addition de quelques gouttes de sulfure ammonique au liquide, quand il renferme soit de la méthémoglobine acide, soit de la méthémoglobine alcaline, fait apparaître très nettement, d'abord le spectre caractéristique de l'oxyhémoglobine, puis celui de l'hémoglobine réduite. En faisant alors barboter un peu d'air dans le liquide, on voit la bande de Stockes se dédoubler pour redonner les bandes de l'oxyhémoglobine.

A ces réactions spectrales nous pouvons ajouter les suivantes pour montrer que les corps formés sont bien de la méthémoglobine et de l'hémoglobine. La méthémoglobine alcaline obtenue précédemment repasse à l'état de méthémoglobine acide par légère

(1) La méthémoglobine n'étant soluble ni dans l'alcool ni dans l'éther, il ne peut s'en trouver dans cette solution, alors même que la transformation de l'oxyhémoglobine en hématine par l'alcool *acide à l'ébullition* n'aurait pas été complète.

(2) La première bande du spectre obtenu dans ces conditions est plus foncée relativement aux autres que dans les spectres de la méthémoglobine alcaline pure, en solution aqueuse. Nous avons vérifié que cette particularité est dûe à la présence d'alcool dans le liquide.

acidification du liquide. Si à ce moment on ajoute un peu d'hydrogène sulfuré en solution (1), on observe la formation d'hémoglobine comme par le sulfure ammonique, mais l'excès d'hydrogène sulfuré peut être facilement chassé par un courant d'air, et l'oxyhémoglobine de synthèse obtenue dans ces conditions peut alors être transformée par le ferricyanure de potassium en méthémoglobine, dont on peut vérifier les différentes réactions. De plus l'oxyhémoglobine de synthèse, traitée par l'oxyde de carbone, présente un spectre identique à celui de l'hémoglobine oxycarbonée. Ce nouveau spectre n'est pas modifié par l'addition d'un excès de sulfure ammonique au liquide.

Nous avons vérifié que notre solution alcoolique acide d'hématine seule ne donne ni méthémoglobine ni hémoglobine, lorsqu'on la traite de la même façon que le mélange des solutions d'hématine et de matière albuminoïde. Au contraire, dès que la quantité de soude ajoutée est suffisante pour rendre la liqueur légèrement alcaline, on aperçoit le spectre de l'hématine alcaline.

(La formation d'hémoglobine à l'aide de ses produits de décomposition peut être obtenue plus simplement, si on ne veut pas opérer la séparation préalable de l'hématine et de la matière albuminoïde. Il suffit dans ce cas d'ajouter directement de la soude et du sulfure ammonique au liquide alcoolique, qui tient en solution la matière albuminoïde et l'hématine et que nous avons précédemment traité par l'éther pour en séparer ces deux éléments.)

Nous avons obtenu les mêmes résultats en remplaçant dans tous ces essais l'acide tartrique par l'acide oxalique.

2° Enfin nous avons répété les mêmes séries d'expériences en substituant des cristaux d'oxyhémoglobine de chien au coagulum obtenu par l'action de l'éther à 56° sur le sang. Nous avons pu reproduire dans ces conditions les mêmes apparences spectrales, et par suite régénérer très nettement l'oxyhémoglobine à l'aide de l'hématine et de la matière albuminoïde *de l'oxyhémoglobine*, en passant par les mêmes termes de transformation. Il faut seulement avoir soin d'opérer *très lentement* la neutralisation, surtout vers la fin. (Ce temps de l'opération doit durer plusieurs heures.)

L'ensemble de ces faits nous paraît établir que, dans les conditions que nous venons de préciser, l'hématine s'unit à la matière albuminoïde *de l'oxy-hémoglobine* pour donner d'abord de la

(1) Un grand excès d'hydrogène sulfuré fait apparaître le spectre de la thiométhémoglobine.

méthémoglobine, puis de l'oxyhémoglobine; à moins que, ce qui nous paraît fort peu probable, un mélange d'hématine et de matière albuminoïde ne puisse donner des apparences et la suite des réactions spectrales, qui caractérisent l'hémoglobine et ses dérivés immédiats. Nous nous proposons du reste de poursuivre nos recherches en vue d'obtenir des cristaux d'hémoglobine de synthèse, qui donneraient une sanction définitive à notre manière de voir.

N° 82. — Transformation de la cupréine en quinine et en bases homologues; par MM. E. GRIMAUX et A. ARNAUD.

La cupréine, extraite du *Quina cuprea* ou *Remigia pedunculata* par MM. Paul et Cownley, est une base soluble dans les alcalis, se colorant par le perchlorure de fer et paraissant avoir un caractère phénolique. Si l'on compare sa formule à celle de la quinine :

$C^{19}H^{22}Az^2O^2$,	$C^{20}H^{24}Az^2O^2$.
Cupréine.	Quinine.

ces deux corps semblent présenter les mêmes relations que le phénol C^6H^6O et son éther méthylique C^7H^8O. La cupréine serait alors, comme la morphine, un corps de fonction mixte, moitié base, moitié phénol, et la quinine en serait l'éther méthylique, de même que la codéine est l'éther méthylique de la morphine.

$C^{19}H^{21}Az^2O.OH$,	$C^{19}H^{21}Az^2O.OCH^3$.
Cupréine.	Quinine.

L'expérience a permis de confirmer ces prévisions; nous avons réussi à transformer la cupréine en quinine (cupréine méthylique) et en ses homologues. Nous donnons le nom générique de *quinines* aux éthers de la cupréine.

Le sulfate basique de cupréine que nous avons eu (1), dissous dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, ne présente pas de fluorescence; néanmoins, il renferme près de 5 0/0 de sulfate de quinine. Nous avons constaté, en effet, que la fluorescence des solutions acides de sulfate de quinine est masquée par un grand excès de sulfate de cupréine. Nous avons donc eu d'abord à préparer de la cupréine parfaitement pure et entièrement débarrassée de toute trace de quinine. Nous y sommes parvenus en mettant à

(1) Outre une certaine quantité de cupréine extraite directement par l'un de nous, du *Quina Cuprea*, nous avons employé dans nos recherches du sulfate de cupréine gracieusement offert par MM. Howard, de Strattford; nous ne saurions trop les remercier, ainsi que M. le professeur Oudemanns (de Delft) qui nous a donné une certaine quantité de chlorhydrate de cupréine.

profit la solubilité de la cupréine dans les solutions alcalines, et nous avons opéré de la façon suivante :

Purification de la cupréine. — Le sulfate basique est mis en suspension dans l'eau bouillante, et transformé en sel neutre par l'addition d'une quantité calculée d'acide sulfurique en solution étendue; la liqueur est fortement concentrée jusqu'à commencement de cristallisation; on laisse refroidir en troublant la cristallisation par agitation; on obtient ainsi un sable blanc, cristallisé, formé par le sulfate neutre. On l'essore à la trompe, on le lave à l'eau froide, puis on le redissout dans l'eau bouillante, et on ajoute un excès de soude; il se forme d'abord un précipité qui se redissout entièrement dans la soude. Le sel est déjà assez pur pour qu'il ne reste pas de quinine en suspension. Pour achever la purification et enlever les dernières traces de quinine qui peuvent rester en solution dans la liqueur aqueuse, on agite celle-ci avec un égal volume d'éther et on répète ce lavage jusqu'à ce que l'éther ne cède plus à l'eau acidulée d'acide sulfurique, d'alcaloïde donnant la fluorescence bleue si caractéristique de la quinine. On peut remplacer l'éther par le chloroforme, qui possède un plus grand pouvoir dissolvant pour la quinine.

La solution sodique de cupréine, ainsi débarrassée de quinine, est acidifiée par l'acide sulfurique étendu en quantité assez grande pour redissoudre le précipité qui se forme quand la liqueur devient neutre. Puis, la solution acide est versée dans une grande quantité d'eau ammoniacale. La cupréine ainsi mise en liberté est recueillie sur une toile, lavée avec soin à l'eau froide, desséchée sur des plaques poreuses, et finalement à 100°.

Ce procédé donne une base ne renfermant pas trace de quinine, mais mélangée d'une petite quantité de sulfate basique de cupréine. Pour éviter cet inconvénient, on acidifie la solution sodique par l'acide chlorhydrique au lieu de l'acide sulfurique, et on précipite la base en versant la solution dans l'ammoniaque étendue.

Quinine. — Le procédé qui fournit le phénate de méthyle (action de l'iodure de méthyle sur le phénol sodé) ne permet, avec la cupréine sodée, d'obtenir que des traces de quinine. Le phénomène se complique d'une réaction secondaire, l'iodure de méthyle s'unissant en même temps à l'azote de la quinine pour donner un iodure d'ammonium quaternaire, le diiodométhylate de quinine

$$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}(CH^{3}I)^{2},$$

qui prend naissance toutes les fois que l'iodure de méthyle en

excès est chauffé avec de la cupréine sodée. Nous reviendrons plus loin sur cette réaction.

Pour obtenir la quinine libre, on remplace l'iodure de méthyle par le chlorure. On chauffe à 100° en tubes scellés, pendant douze heures, un mélange d'une molécule de cupréine, un atome de sodium, une molécule de chlorure de méthyle, le tout dissous dans l'alcool méthylique; puis on évapore à siccité le produit de la réaction, on reprend par l'eau acidulée d'acide sulfurique, on ajoute un excès de soude, et on agite la solution avec de l'éther qui s'empare de la quinine; on transforme celle-ci en sulfate basique par les procédés ordinaires. La solution sodique retient de la cupréine qui n'a pas réagi, mélangée d'une base amorphe, ne donnant pas de sels cristallisables, qui paraît être l'apocupréine (apoquinine). Le rendement est faible; en opérant à 150°, on a une proportion beaucoup plus grande d'une base soluble dans l'éther et insoluble dans la soude, comme la quinine, mais ne donnant pas dans les mêmes conditions un sulfate cristallisé, et qui paraît être surtout formée de quinicine.

Un procédé plus avantageux consiste à faire agir l'azotate de méthyle sur la cupréine sodée. On chauffe au bain-marie pendant douze heures, en vase clos, une molécule de cupréine sèche, dissoute dans l'alcool méthylique, avec un atome et demi de sodium et une molécule et demie d'azotate de méthyle. On extrait la base comme nous venons de l'indiquer.

Le sulfate de quinine obtenu au moyen de ces deux procédés présente toutes les propriétés du sulfate basique de quinine naturelle.

Le rendement est toujours très faible, et varie de 10 à 15 0/0 seulement du poids de la cupréine mise en réaction. Ce faible rendement doit être attribué à ce que l'azotate de méthyle a, comme l'iodure et le chlorure, la propriété de s'unir à l'azote des alcaloïdes pour donner des sels d'ammonium quaternaires.

Dans l'action de l'iodure de méthyle en excès sur la cupréine sodée, il se forme, avons-nous dit plus haut, du diiodométhylate de quinine. Pour l'obtenir en quantité presque théorique, on chauffe à 105°, pendant douze à quinze heures, un mélange de cupréine, de sodium, d'alcool méthylique et d'iodure de méthyle dans la proportion suivante :

Cupréine	4gr
Sodium	0gr,1

dissous dans :

Alcool méthylique	25cc
Iodure de méthyle	10

Le mélange jaunit déjà à froid et brunit par la chauffe; à l'ouverture des tubes, on constate une très forte pression due au dégagement d'un gaz inflammable, qui n'est autre que de l'oxyde de méthyle provenant de l'action de l'iodure de méthyle sur l'alcool méthylique. Le contenu des tubes est abandonné à l'évaporation à l'air libre; le résidu constitue une masse cristalline, que l'on redissout dans l'eau bouillante en présence de noir animal. La solution filtrée et concentrée donne des cristaux, que l'on purifie en les faisant recristalliser dans l'eau ou dans l'alcool à l'ébullition. Dans deux opérations, où nous avons déterminé exactement le rendement, nous avons eu 77,9 0/0 et 85 0/0 du rendement théorique. Le reste de la matière organique se trouve dans les eaux-mères.

En chauffant de la quinine naturelle avec de l'iodure de méthyle, nous avons eu en diiodométhylate un rendement analogue, qui a varié, dans diverses opérations, de 78 à 83 0/0.

Le corps obtenu avec la cupréine sodée et l'iodure de méthyle est bien identique avec le diiodométhylate de quinine naturelle, comme le montrent les points de fusion, les pouvoirs rotatoires, la teneur de l'iode et les réactions.

	Di-iodométhylate de quinine.	
	Synthétique.	Naturel.
Point de fusion avec décomposition partielle.....	167-168°	167-168°
Pouvoir rotatoire (1)....	$(\alpha)_D = -150°,8$	$(\alpha)_D = -151°,6$
Iode 0/0 (2).....	41,34	41,77

Les iodométhylates des deux origines ont la même couleur, la même forme cristalline; tous deux ont la propriété de se dissoudre avec une fluorescence bleue dans l'acide sulfurique étendu.

Le diiodométhylate de cupréine, que nous avons préparé pour le comparer à celui de quinine, a un point de fusion beaucoup plus élevé; il fondait à 235-237°.

Quinéthyline (cupréine éthylique)

$$C^{19}H^{21}Az^2O.OC^2H^5 = C^{21}H^{26}Az^2O^2.$$

— On peut l'obtenir en faisant réagir le chlorure ou le bromure

(1) Pouvoir rotatoire : diiodométhylate de quinine pur, 1 gramme; acide sulfurique normal, 10 centimètres cubes; eau, quantité suffisante pour faire en tout 50 centimètres cubes, observé dans un tube de 20 centimètres de long. Lumière monochromatique du sodium $[\alpha]_D = -6°2'$. Température 18°.

Diiodométhylate de quinine synthétique; mêmes conditions d'observation. Lumière monochromatique $[\alpha]_D = -6°4'$. Température 19°.

(2)

	gr
Matière.....	0,200
Iodure d'argent.....	0,153

	Trouvé.	Calculé.
Iode 0/0.....	41.34	41.77

d'éthyle sur la cupréine sodée, séchée à 120-130°, ou plus avantageusement au moyen de l'azotate d'éthyle.

On chauffe en tubes scellés à 95-100° une molécule de cupréine dissoute dans l'alcool contenant un atome et demi de sodium avec une molécule et demie d'azotate d'éthyle. On chasse l'alcool du produit de la réaction par distillation dans le vide, on reprend le résidu par l'eau acidulée, on ajoute à la liqueur un excès de soude qui dissout la cupréine non transformée, et on agite la liqueur à plusieurs reprises avec de l'éther. L'éther, décanté et agité avec de l'acide sulfurique dilué, lui abandonne la nouvelle base. La liqueur acide, séparée de l'éther, est chauffée au bain-marie et neutralisée avec précaution par l'ammoniaque. Par refroidissement de la liqueur concentrée, il se sépare du sulfate basique d'éthylcupréine assez fortement coloré. On essore les cristaux à la trompe, on les lave à l'eau froide, on les sèche, et après les avoir pesés, on les redissout dans une quantité calculée d'acide sulfurique étendu pour les transformer en sulfate neutre beaucoup plus soluble. On chauffe la solution en présence de noir animal, et on concentre jusqu'à cristallisation. Les cristaux essorés sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. On obtient ainsi à l'état de pureté le sulfate neutre, que l'on peut facilement transformer en sulfate basique en le dissolvant dans l'eau bouillante et en neutralisant exactement au tournesol par l'ammoniaque diluée; le sulfate basique, peu soluble, cristallise par le refroidissement. Le rendement en sulfate basique parfaitement pur est de 35 parties environ pour 100 parties de cupréine mise en réaction dans les conditions de l'expérience que nous venons d'indiquer.

La *quinéthyline* libre s'obtient en précipitant le sulfate neutre par l'ammoniaque en léger excès, et en opérant en solution concentrée froide. Elle se présente sous l'aspect d'un précipité blanc, amorphe, ressemblant à la quinine; elle constitue alors un mélange d'hydrates qui fondent dès 60°. Pour l'obtenir sèche et pulvérulente, on doit commencer par la dessécher dans l'air sec, puis on peut, sans la fondre, la sécher à 100-120° (1). Au-dessus de

(1) Analyse :

	gr.
Matière séchée à 120-130°	0,371
CO^2	1,010
H^2O	0,253

	Trouvé.	Calculé pour $C^{44}H^{26}Az^2O^4$.
Carbone	74.27	74.55
Hydrogène	7.57	7.09

cette température, elle jaunit légèrement; quand on prolonge la dessiccation, après avoir été séchée à 120°, elle fond à 160°. Elle est très soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme; ses solutions dans l'acide sulfurique en excès sont extrêmement fluorescentes. Elle ne cristallise pas par évaporation de sa solution alcoolique, et se dépose sous la forme d'un vernis transparent; elle se comporte donc, dans ce cas, comme la quinine.

Elle peut donner un hydrate cristallisé, qu'on obtient de la façon suivante; on précipite la solution du sulfate neutre étendue par un grand excès d'ammoniaque; une partie de la base reste en solution; on ajoute assez d'éther pour saturer l'eau, ce qui dissout une nouvelle quantité de base, et l'on abandonne cette solution ammoniacale éthérée à l'évaporation spontanée dans un vase long et étroit; après quelques jours, il se dépose un hydrate cristallisé en grandes aiguilles incolores et transparentes.

Cette base est lévogyre : en solution dans l'alcool absolu

$$(\alpha)_D = -169°,4.$$

Dans les mêmes conditions, on a trouvé pour la cupréine et la quinine :

Cupréine	$(\alpha)_D = -173°,3$
Quinine	$(\alpha)_D = -167°,5$

Sulfate basique $(C^{21}H^{26}Az^2O^2)^2SO^4H^2.H^2O$. — Ce sel forme des lamelles cristallisées d'un éclat soyeux, quand il se dépose par le refroidissement d'une solution aqueuse saturée bouillante. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd entièrement à 125°; mais il s'effleurit déjà à la température ordinaire, car, après avoir été séché dans l'air sec, il ne perd que 1,70 0/0 d'eau; la perte devrait être de 2.27 pour une molécule d'eau (1). Il fond à 224-225°.

(1) Analyses :

I. Matière séchée à 125°	0gr,400
Azote	25cc
Pression	755mm
Température	14°
II. Matière	1gr,968
Sulfate de baryum	0gr,590

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{21}H^{26}Az^2O^2)^2SO^4H^2$.
Azote	7.47	7.20
SO^4H^2	12.60	12.66

Quand on laisse refroidir lentement une solution chaude pas trop concentrée, le sel se sépare sous l'aspect d'une gelée transparente, constituée par un hydrate renfermant un grand nombre de molécules d'eau de cristallisation.

Le sel cristallisé est peu soluble dans l'eau froide; une partie se dissout dans 397 parties d'eau à 15°; un litre d'eau en dissout $2^{gr},52$.

Sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu est fortement lévogyre $(\alpha)_D = -233°,2$. Dans les mêmes conditions, on a trouvé, pour le sulfate de cupréine $(\alpha)_D = -234°,1$, et pour le sulfate de quinine $(\alpha)_D = -233°,7$. Tous ces sels avaient été séchés à 100°.

Sulfate neutre $C^{21}H^{26}Az^2O^2.SO^4H^2.8H^2O$. — Par refroidissement lent de sa solution aqueuse, il cristallise en gros prismes à huit pans, incolores et limpides. A 19°, il se dissout dans 51 parties d'eau et est très soluble dans l'eau bouillante. Il renferme 8 molécules d'eau de cristallisation. Il s'effleurit rapidement à l'air (1).

Le chlorhydrate neutre $C^{21}H^{26}Az^2O^2.2HCl$ est très soluble dans l'eau; il cristallise par évaporation dans le vide.

Le sulfate, chauffé avec des quantités calculées d'iode en solution alcoolique et d'acide iodhydrique, donne une combinaison formée de petites aiguilles d'un rouge grenat, différant des lames de l'hérapathite fournies par la quinine.

Quinopropyline $C^{24}H^{28}Az^2O^2 = C^{19}H^{21}Az^2O.OC^3H^7$. — On la prépare comme la quinéthyline; on chauffe la cupréine sodée avec de l'azotate de propyle et de l'alcool propylique à 110° pendant vingt-quatre heures. Les proportions suivantes :

Cupréine	$3^{gr},2$
Alcool propylique normal	50^{cc}
Sodium	$0^{gr},35$
Azotate de propyle	$1^{gr},60$

ont donné plus de 2 grammes de sulfate basique de quinopropyline pur, ce qui correspond à un rendement de 60 à 65 0/0 de la cupréine mise en réaction.

(1) Analyses :

	Trouvé.	Calculé pour $8H^2O$.
I. Perte à 125°	24.00	24.80
		gr
II. Matière		0,760
Sulfate de baryum		0,405
	Trouvé.	Calculé.
SO^4H^2	22.37	22.48

La base libre, que l'on isole en précipitant par l'ammoniaque la solution froide de sulfate basique dans l'eau, se présente sous la forme d'une poudre blanche; elle constitue alors un hydrate qui fond au-dessus de 100°. Après dessiccation dans le vide, elle fond nettement à 164° sans changer d'aspect. Elle est un peu soluble dans l'eau ammoniacale éthérée, et par évaporation lente dans un ballon, elle se sépare de cette solution en longues aiguilles constituant un hydrate.

Sulfate basique $(C^{24}H^{25}Az^2O^2)^2SO^4H^2,5H^2O$. — On l'obtient sous forme d'aiguilles soyeuses, d'aspect micacé, en le faisant cristalliser d'une solution bouillante saturée. Si on laisse refroidir des solutions plus étendues, il se forme, comme pour le sulfate basique de quinéthyline, des cristaux agglomérés en masses gélatineuses. Par évaporation spontanée des solutions étendues, il se dépose en aiguilles isolées, assez volumineuses. Séché à l'air, il perd à 125° 3.12 0/0 d'eau, ce qui correspond à une molécule et demie d'eau (1). Il fond à 223-224°. Séché à 100°, il a pour pouvoir rotatoire à la température de 22°, $(\alpha)_D = 229°,5$. Il se dissout à 18° dans 454 parties d'eau.

Quino-isopropyline. — On la prépare, comme son isomère, en employant l'azotate d'isopropyle, et on la purifie de la même façon. Le rendement en sulfate basique a été de 75 0/0 de la cupréine mise en réaction. La base libre présente le même aspect que la quinopropyline; elle fond à 154°.

Le sulfate basique cristallise de ses solutions bouillantes en aiguilles blanches, mais par évaporation spontanée, il donne de petits mamelons clairsemés dans une masse cornée.

Séché à 125°, il perd 2.48 0/0 d'eau; la formule

$$(C^{24}H^{28}Az^2O^2)SO^4H^2.H^2O$$

exige une perte de 2.20 0/0.

Son pouvoir rotatoire à 22° est le même que celui de son isomère, $(\alpha)_D = 229°,2$. Sa solubilité est différente; à 10°, il se dissout dans 367 parties d'eau.

Quinamyline $C^{25}H^{32}Az^2O^2$. — On l'a préparée par l'action du chlorure d'amyle sur la cupréine sodée en solution amylique à 105°

(1) Dosage de l'acide sulfurique du sel séché à 125° :

	gr.
Matière	0,692
Sulfate de baryum	0,200

	Trouvé.	Calculé.
SO^4H^2	12.15	12.21

pendant quinze heures. Le produit brut est repris par la soude et agité avec de l'éther, et la solution éthérée est reprise par de l'acide sulfurique étendu. On ajoute alors de l'alcool à la solution sulfurique chaude, puis on neutralise par l'ammoniaque. Par concentration, on obtient le sulfate basique, que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

La base libre est amorphe; elle fond à 166,5-167°.

Le sulfate neutre est incristallisable. Le sulfate basique s'obtient en longues aiguilles par refroidissement de la solution alcoolique. Il est très soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau, dont il exige 4170 parties à la température de 11°,5.

Il perd à 125° 4 0/0 d'eau de cristallisation; la formule

$$(C^{25}H^{32}Az^2O^2)^2SO^4H^2.2H^2O,$$

correspond à une perte de 4.02 0/0 (1).

La quinamyline, comme ses homologues, donne avec l'acide sulfurique étendu des solutions très fluorescentes. Cette fluorescence paraît appartenir à tous les éthers de la cupréine, tandis que la cupréine elle-même ne donne pas de solutions fluorescentes. Ainsi, nous avons constaté, en chauffant la cupréine sodée avec le bromure d'éthylène, la formation d'une base soluble dans l'éther, à solutions acides fluorescentes, probablement l'éthylène-dicupréine, dont nous n'avons pas cru utile de poursuivre l'étude.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Chlorosulfure et bromosulfure de plomb; F. PARMENTIER (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 298).—L'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution plombique en présence d'acide chlorhydrique donne des précipités de différentes couleurs, jaune, orangé, rouge, brun ou noir. Le précipité noir est du sulfure de plomb.

(1) Dosage de l'acide sulfurique du sel sec :

	Trouvé.	Calculé.
Acide sulfurique.....	11.38	11.42

Les avis diffèrent sur la nature du précipité rouge. On l'a considéré comme renfermant $3PbS.2PbCl^2$ (Hünefeld) ou une combinaison de chlorure et d'un polysulfure de plomb (Heinsch). Ce précipité rouge a, en réalité, pour composition $PbS.PbCl^2$.

On dissout du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique fumant, et on étend d'eau cette solution. On s'arrange de façon à avoir par litre $1^{gr},4$ de chlorure de plomb et $10^{gr},4$ de HCl.

Les solutions sont introduites dans des ballons bien secs, de façon à les remplir presque totalement, et à leur surface on fait arriver de l'hydrogène sulfuré gazeux. Quand il se produit des stries jaunes dans la liqueur, on agite vivement le liquide. Il se produit un précipité rouge. On verse rapidement le tout dans un vase bien sec et largement ouvert. La quantité de précipité va en augmentant. On laisse reposer quelques heures, et l'on ne recueille que les précipités restés rouge-cinabre.

Quand on emploie des vases non secs, ils se recouvrent, dans les parties mouillées d'un enduit noir.

Il faut éviter, dans cette préparation, la présence d'acide azotique. Il se produirait, en même temps que du chlorosulfure, du soufre, à cause de l'action de l'eau régale sur l'hydrogène sulfuré. On peut mettre ce soufre en évidence par le sulfure de carbone qui le dissout partiellement. C'est sans doute à cause de l'emploi d'eau régale que Heinsch a obtenu un produit donnant un sublimé de soufre sous l'action de la chaleur.

Le chlorosulfure obtenu par le procédé décrit est rouge-cinabre, quand il est en suspension dans l'eau; quand il s'est déposé, sa couleur est plus foncée. Il est peu stable : l'eau, les acides, les alcalis le décomposent. Sa production est due à un état d'équilibre très instable entre l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le sulfure de plomb et l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de plomb en présence de peu d'acide chlorhydrique. Elle est peut-être liée à l'existence d'un chlorhydrate de chlorure de plomb signalé par M. Ditte.

Les alcalis commencent par noircir ce corps, puis le transforment en une masse floconneuse blanche.

L'analyse du chlorosulfure de plomb a été faite en l'attaquant par l'acide nitrique en tube scellé à 130°. Le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryum, le chlore à l'état de chlorure d'argent. Quant au plomb, on l'a dosé, soit en traitant le produit de l'attaque précédente par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque et transformant en sulfate l'hydrocarbonate formé, soit directement en attaquant le chlorosulfure par l'acide sulfurique.

La préparation du *bromosulfure* est plus facile à cause de la plus grande solubilité du bromure dans l'acide bromhydrique. On opère d'une façon analogue avec des solutions renfermant par litre 2 grammes de bromure de plomb et 37 grammes de HBr. On peut faire barboter un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité formé d'abord est jaune-orangé, puis il devient rouge clair et enfin rouge-cinabre. Sa composition Pb S. Pb Br^2.

L'*iodosulfure* existe également, mais la faible solubilité de l'iodure et la difficulté d'avoir de l'acide iodhydrique sans iode empêchent d'avoir un produit pur. P. A.

Sur le pouvoir rotatoire des dérivés diacétyltartriques. Réponse à une note de M. Colson ; J.-A. LE BEL (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 304). — Dans une note insérée aux *Comptes rendus* du 25 janvier, M. Colson et, avant lui, quelques autres auteurs admettent que je prends, comme base de ma théorie stéréochimique, l'hypothèse que les radicaux unis au carbone asymétrique ont leurs centres de gravité situés aux sommets d'un tétraèdre régulier dont le carbone occupe le centre.

Or, non seulement les démonstrations que j'ai données dans mon premier mémoire (*Bull. de la Soc. chim.*, t. **22**, p. 337 ; 1874) sont indépendantes de cette hypothèse, mais encore dans une note spéciale (*loc. cit.*, 3e série, t. **8**, p. 788 ; 1890), j'ai donné les raisons théoriques et pratiques qui me font admettre que la forme d'équilibre d'une molécule telle que le gaz des marais CH^4 est quelquefois différente d'un tétraèdre régulier. Ces raisons sont les suivantes : si l'on admet que les atomes, de même que les corps célestes, exercent la même action dans tous les sens, leurs actions réciproques seront fonction de leurs distances ; on peut alors calculer les conditions où le tétraèdre est une forme d'équilibre : en effet, l'action du carbone, étant évidemment prédominante, aura pour effet de maintenir sur une sphère les 4 atomes d'hydrogène : il suffit donc de savoir si ceux-ci, étant placés aux sommets du tétraèdre régulier inscrit, sont en équilibre. Quand l'un d'eux s'écarte d'un angle φ sur un grand cercle, le travail des trois autres a pour expression

$$\Delta^2\varphi[-{}^3/_4\sqrt{{}^3/_2}F(R)+{}^3/_8F'(R)]+\Delta^3\varphi, \ldots,$$

quel que soit le grand cercle, R indiquant ici le côté du tétraèdre et F (R) la force répulsive entre les atomes d'hydrogène. Il suit de là que si F (R)>0 et F′ (R)<0, c'est-à-dire si, dans la position où

se trouvent les atomes d'hydrogène, il y a répulsion décroissante avec la distance, le tétraèdre sera une forme d'équilibre. Mais on voit aussi que, dans le cas où il y aura attraction, il pourra arriver que l'expression ci-dessus soit positive, et alors les atomes d'hydrogène, placés aux sommets du tétraèdre régulier, seront en *équilibre instable* et la molécule prendra forcément une autre forme probablement voisine.

J'indiquais, en effet, que certains dérivés, tels que les periodures de carbone et de silicium, décrits comme cubiques, pourraient rentrer dans le premier cas. Par contre, j'ai reconnu que le perbromure de carbone est un cristal à deux axes optiques ; sa molécule cristalline ne peut donc pas dériver d'une molécule chimique en forme de tétraèdre régulier, et ce corps semble rentrer dans le second des cas indiqués par le calcul.

Récemment encore, dans une conférence publique faite à la *Société chimique*, j'ai insisté sur la nécessité de ne pas employer l'hypothèse, selon moi douteuse, du tétraèdre, dans les raisonnements qui servent à établir les principes de la stéréochimie ; je me crois donc autorisé à protester une fois de plus contre une opinion que j'ai toujours récusée et qu'on m'attribue systématiquement. Je dois ajouter que M. van t'Hoff n'admet pas plus que moi que les centres de gravité des quatre radicaux soient situés sur les sommets du tétraèdre, mais bien sur la direction du centre aux sommets (la différence entre nous est que, selon moi, cette condition elle-même n'est pas nécessaire).

Il suit de là que, même si l'on adopte la théorie des quatre pôles du carbone (*van t'Hoff*), la loi des changements de sens du pouvoir rotatoire n'en est pas une conséquence forcée ; M. Guye lui-même a insisté là-dessus dans sa thèse. Sa loi, par le fait même de son caractère expérimental, n'en est que plus intéressante et peut se résumer ainsi : l'effet que les radicaux unis au carbone asymétrique exercent sur la lumière polarisée dépend principalement de leur masse et accessoirement de la distance de leur centre de gravité au carbone asymétrique.

Quant aux corps actifs à chaine fermée, leur caractère est que deux des radicaux unis au carbone asymétrique sont reliés entre eux par une affinité chimique puissante dont l'effet sera de déranger l'équilibre de la molécule : 1° en dérangeant les radicaux de leur position (*Spannung* de Baeyer) ; 2° en les immobilisant dans une position particulière, alors que primitivement ils pouvaient tourner autour d'un axe, ce qui produira un déplacement du centre de gravité encore plus considérable. Pour prévoir les changements

de sens du pouvoir rotatoire, il faudrait connaître le centre de gravité de l'ensemble rigide formé par les deux radicaux. C'est cette difficulté qui a empêché M. Guye d'appliquer à l'oxyde de propylène, que j'avais signalé depuis longtemps, les calculs qu'il faisait pour les autres corps saturés; elle paraît avoir échappé à M. Colson puisqu'il admet que les radicaux restent en place et qu'ils sont simplement *allégés*.

Enfin je ferai remarquer que, quoique ces corps à chaîne fermée ne dérivent pas d'un tétraèdre régulier, j'ai montré que le carbone asymétrique continue à y produire le pouvoir rotatoire ; ceci prouve bien que la stéréochimie est indépendante de l'hypothèse du tétraèdre.

Sur la stéréochimie de l'acide diacétyltartrique. Réponse à une communication de M. Le Bel ; Albert COLSON (*C R.*, 1892, t. **114**, p. 418). — Dans un travail que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie le 25 janvier, j'ai signalé à propos de l'acide diacétyltartrique quelques faits qui m'ont paru en désaccord avec la notation stéréochimique, et j'ai cité M. Le Bel parmi les auteurs de cette notation. C'est à tort, selon ce savant (*Comptes rendus*, p. 304)) que « M. Colson et avant lui quelques autres auteurs admettent que M. Le Bel prend pour base de sa stéréochimie l'hypothèse que les radicaux unis au carbone asymétrique ont leur centre de gravité situé au sommet d'un tétraèdre régulier dont le carbone occupe le centre. »

D'après la suite de sa note, la stéréochimie de M. Le Bel est une sorte d'essai sur la cinématique chimique, tandis que la stéréochimie, telle qu'on l'enseigne, est l'art d'établir des formules de constitution dans l'espace à l'aide de figures géométriques. Je sais que les règles qui président à l'établissement de ces formules ne sont pas absolument fixes. Ainsi l'on a enseigné jusqu'ici que le carbone asymétrique lui-même a la forme d'un tétraèdre régulier dont les sommets, qui ont même position relative les uns par rapport aux autres, représentent les valences. Au contraire, pour M. Guye, c'est l'édifice moléculaire lui-même qui forme un tétraèdre régulier. Dans un travail qui fit l'objet d'une thèse soutenue en Sorbonne le 25 juin 1891, puis l'objet d'une conférence à la Société chimique, M. Guye, concluant comme un fait d'expérience que l'on peut assimiler les radicaux à des atomes et que ces atomes sont à peu près orientés comme les quatre sommets d'un tétraèdre, M. Guye, dis-je, ajoute (*thèse*, p. 18 ; *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série. t. **25**, p. 154) :

« Pour une première appréciation et pour la simplicité du raisonnement, on peut, avec M. van t'Hoff, regarder ce tétraèdre comme régulier ; c'est ce que je ferai dans la suite de mon travail, en tenant compte, s'il y a lieu, des réserves faites sur ce point par M. Le Bel. »

Or, une des principales réserves de M. Guye est relative à l'acétyltartrate de méthyle et, selon moi, cette réserve est cause d'une erreur qui est de prendre pour des réalités les schémas O-CO-CH^3 et CO-O-CH^3.

On voit par là qu'il y a plusieurs stéréochimies. La réponse dont m'honore M. Le Bel montre, en outre, que les stéréochimistes les plus autorisés ne sont pas d'accord entre eux. M. Le Bel affirme, en effet, que M. van t'Hoff, pas plus que lui, n'admet que les quatre radicaux soient situés sur les sommets du trétraèdre. On vient de voir que M. Guye interprète M. van t'Hoff d'une façon opposée. J'ajoute que M. Guye, dont j'avais à discuter les nouvelles hypothèses, me paraît avoir choisi avec raison le tétraèdre régulier, car jusqu'ici une formule de constitution est un schéma destiné à rendre compte des faits. Tel est l'hexagone de Kékulé, qui note d'une façon nette les isoméries dans la benzine. Tel paraît être, à première vue, le tétraèdre régulier. Quand ses sommets sont des points matériels différents, il a toujours un symétrique non superposable qui est son image dans une glace ; mais, si deux sommets deviennent identiques, les deux formes se confondent en une seule. Or, tous les stéréochimistes admettent précisément qu'il existe toujours deux isomères quand le carbone est saturé par quatre groupes monovalents différents *a*, *b*, *c*, *d* (sommets du tétraèdre régulier) et que les isomères se reduisent à un corps unique dès que les deux radicaux deviennent identiques (1).

Si, au contraire, le tétraèdre est irrégulier, le nombre des isomères devient considérable. Suivant que les sommets les plus rapprochés sont occupés par *a* et *b* ou par *a* et *c* ou par *d* et *e*, etc., on obtiendra autant de figures dissemblables qui ne correspondent à aucune forme connue. Bien plus, si le tétraèdre est irrégulier, on ne peut plus affirmer que, si la molécule renferme deux radi-

(1) M. Berthelot ayant objecté l'exemple du styrolène, M. van t'Hoff a affirmé, d'après ses essais sur le styrol brut, que M. Berthelot a expérimenté sur un corps impur (*Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, p. 33). Mais M. Berthelot a répondu qu'il avait opéré sur du styrolène pur, volatil à température fixe et contrôlé par l'analyse élémentaire, ce qui rend illusoire toute objection systématique fondée sur l'étude d'un styrol brut, c'est-à-dire impur (*Annales de chimie et physique*, 5e série, t. 9, p. 53).

caux identiques, il n'y aura pas d'isomère (propriété fondamentale du carbone asymétrique).

En un mot, le tétraèdre régulier permet de prévoir quelques propriétés, tandis que le tétraèdre irrégulier ne fait rien prévoir (surtout si c'est au carbone asymétrique qu'on attribue la forme).

Ceci posé, et restant entendu qu'une notation chimique correspond à des formules fixes (statiques), je me suis cru en droit de dire qu'on allège un des sommets du tétraèdre quand on lui enlève une partie des atomes qui le constituent. D'autant plus qu'en étudiant l'acide diacétyltartrique, j'espérais expliquer son pouvoir dextrogyre par la soudure d'une deuxième molécule d'acide avec perte de 2 molécules d'eau. La soudure se faisant par les sommets *a* et *c* du tétraèdre, il en devait résulter une aggravation et non un allègement du sommet *a* et, par suite, une confirmation intéressante des vues de M. Guye. L'expérience a démontré, au contraire, que le poids moléculaire de l'anhydride est 216 et non 432, c'est-à-dire qu'il se forme une chaîne fermée interne. Dans le cas d'une telle chaîne fermée, M. Le Bel convient que les nombreuses hypothèses à l'aide desquelles on parvient à expliquer le sens du pouvoir rotatoire sont insuffisantes, attendu que cette chaîne symbolique a pour effets : 1° de déranger les radicaux de leur position ; 2° de les immobiliser dans une position *particulière*, alors que primitivement ils pouvaient tourner autour d'un axe, ce qui produit un déplacement *considérable* du centre de gravité ».

On peut reprocher à cette façon d'envisager les formules des édifices chimiques : 1° leur manque de précision ; 2° leur tendance à considérer comme une vérité absolue ce qui n'est que formule schématique.

Quant aux faits que j'ai avancés, M. Le Bel leur apporte une confirmation inattendue en signalant l'exemple de l'oxyde de propylène.

Sur la stéréochimie et des lois du pouvoir rotatoire ; Ph. A. GUYE (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 473.). — Au sujet de deux notes de M. Colson sur le même sujet, l'auteur présente les réflexions suivantes :

« D'après le principe de M. Pasteur, il y a lieu de rechercher la position relative des atomes ou des radicaux dans l'espace, afin d'expliquer les isoméries que les formules planes ordinaires sont impuissantes à faire prévoir.

« Les lois démontrées par MM. Le Bel et Van t'Hoff s'appuient

d'une part sur le principe de M. Pasteur, admis dans toute son intégralité, et, d'autre part, sur les formules atomiques développées (Dumas, Gerhardt, Kekulé, etc.). Lorsque quatre radicaux différents sont unis au carbone, leurs centres de gravité forment un tétraèdre, du moment qu'ils ne peuvent intervertir leurs positions et que ces centres de gravité ne peuvent se trouver dans un même plan, ce qui résulte du fait même de l'existence du pouvoir rotatoire. De là suit, sans autre hypothèse, que la présence d'un carbone asymétrique implique le pouvoir rotatoire. Cette première loi, tant de fois vérifiée par l'expérience, est aujourd'hui inattaquable. Elle n'exige pas que le tétraèdre considéré ci-dessus soit régulier.

« La deuxième loi, soit la disparition du pouvoir rotatoire lorsque deux radicaux deviennent égaux, est l'objet de deux interprétations différentes : M. Van t'Hoff la déduit en supposant que le tétraèdre ci-dessus est régulier ; M. Le Bel, au contraire, regarde cette deuxième loi comme une loi expérimentale, et en conclut que le tétraèdre primitif se déforme après chaque substitution pour arriver à une nouvelle forme d'équilibre, présentant un plan de symétrie dans le cas de deux radicaux ou atomes égaux entre eux. D'après cette manière de voir, il n'y a pas à tenir compte de la conception d'après laquelle il peut y avoir un grand nombre d'isomères quand le tétraèdre primitif n'est pas régulier.

« M. Pasteur avait déjà indiqué le groupement des atomes d'un corps actif sur les sommets d'un tétraèdre, comme une des solutions compatibles avec le principe fondamental qu'il a établi. Par suite, la solution proposée par M. Le Bel est, de fait, un cas particulier de ce principe. D'autre part, la solution proposée par Van t'Hoff est un cas particulier de celle de M. Le Bel. Il n'y a donc pas plusieurs stéréochimies, pas plus qu'il n'y a plusieurs chimies. »

L'auteur rappelle ensuite ses propres expériences qui montrent que le pouvoir rotatoire dépend en premier lieu de la grandeur relative des masses fixées aux sommets du tétraèdre. Si, pour la facilité du calcul, on a pris pour exemple le tétraèdre régulier, il ne s'ensuit pas que ce calcul ne puisse s'appliquer aussi bien à un corps de forme quelconque.

Quant à l'anhydride diacétyltartrique, cité par M. Colson, il faut remarquer que c'est là un corps *cyclique ;* or les atomes d'un corps cyclique forment un système rigide, dans lequel les angles des schémas tétraédriques subissent des déformations que nous ne savons encore évaluer. D'ailleurs, dans cette déshydratation, le

calcul de M. Colson décharge l'un des sommets d'une partie de H^2O=18, mais il faut observer que la fermeture de la chaîne surcharge ce même sommet d'une partie du groupe $C^4H^5O^7$=117.

Quant aux diacétyltartrates qui sont lévogyres, quand la théorie les ferait prévoir comme dextrogyres, M. Guye rappelle que le pouvoir rotatoire varie ou change de signe en solution aqueuse, soit que l'eau les dissocie, soit qu'elle forme des hydrates. Or, le pouvoir rotatoire des diacétyltartrates a été déterminé par M. Colson en solution aqueuse.

L'acide diacétyltartrique étant lévogyre, et ses sels dextrogyres, on peut prévoir que des solutions renfermant un mélange de sel et d'acide, sera ou dextrogyre ou moins lévogyre que l'acide libre. M. Pictet avait déjà signalé le fait.

L'auteur termine en disant :

« Si l'on n'admet pas la réalité des schémas tels que CH^3,CO,O et CO,O,CH^3 il n'est pas possible de faire de la stéréochimie ; car cette dernière est actuellement basée sur les formules développées usuelles.

« De plus, la notation chimique n'exclut pas les combinaisons moléculaires, puisque cette notation conduit au contraire à envisager tous les racémiques comme des combinaisons moléculaires.

« Enfin, rien dans les théories de MM. Le Bel et Van t'Hoff ne permet d'affirmer que leur notation implique que tous les dérivés d'un corps dextrogyre, par exemple, doivent être dextrogyres. »

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 63. — Sur le dosage de l'azote dans les nitrates, les éthers nitriques et les dérivés nitrés par la méthode de Kjeldahl; par M. L. CHENEL.

Deux mémoires de MM. Aubin et Alla, présentés à l'Académie des sciences, le 4 février et le 7 mai 1889, ont confirmé l'exactitude de la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote dit « organique ».

D'après les indications de ces chimistes, j'ai obtenu, avec l'urée et le prussiate jaune de potasse, les résultats suivants :

	TAUX théoriques.	TAUX trouvés.	ÉCARTS.
Urée.....	46.66	46.50	$\frac{1}{290}$
Prussiate jaune.....	22.80	22.84	$\frac{1}{571}$

S'appuyant sur des essais variés, résumés dans une note adressée à la Société chimique, le 28 février 1890, MM. Aubin et Quénot ont émis l'avis qu'en présence de l'azote sous ses trois formes, organique, ammoniacal et nitrique, il n'y avait pas lieu d'employer directement la méthode Kjeldahl pour doser ce corps en totalité.

Cependant, un rapport publié en 1885, dans les Annales de l'Institut agronomique, par M. Kayser, au retour d'une mission en Allemagne, mentionne à la suite de la description du procédé de Kjeldahl, une modification à ce procédé par M. Joldbauer, de Munich, en vue de son application au dosage de l'azote total dans les engrais. Il y est dit : « $0^{gr},5$ de substance finement pulvérisée sont traités par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique dans lesquels on a fait dissoudre $1^{gr},2$ d'acide phénique et $0^{gr},4$ d'anhydride

phosphorique. On laisse digérer à froid, en agitant fréquemment, jusqu'à dissolution complète. On réduit ensuite en ajoutant graduellement de 3 à 4 grammes de poudre de zinc ordinaire. Il importe de maintenir le ballon dans un bain froid pendant cette réaction afin d'éviter l'échauffement, surtout s'il y a du chlore. La réduction demande de une heure et demie à deux heures. On ajoute ensuite $0^{gr},7$ de mercure et on continue comme pour le procédé de Kjeldahl. »

La présente note résume la vérification de ce procédé et les développements dont il a été reconnu susceptible.

Au moment de la dissolution du nitrate dans le mélange acide, le groupe AzO^2 se fixe sur le phénol à l'état de mononitrophénol, qui est réduit par le zinc en dérivé amidé, et, pendant la combustion, l'azote de l'amidophénol est fixé à l'état d'ammoniaque.

Les réactions successives sont complètes, mais il importe que le phénol soit nitrifié au premier degré.

En effet, $0^{gr},5$ de mononitrophénol dissous dans 30 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, réduits par 3 grammes de zinc en poudre et brûlés avec $0^{gr},7$ de mercure, ont donné pour taux d'azote 10,03 0/0 ; le taux théorique étant 10,07 ; écart $= \frac{1}{250}$.

La réduction, par le zinc, du mononitrophénol en dissolution dans l'acide sulfurique donne des résultats exacts.

Il n'en est plus de même si on tente la réduction sur la dissolution sulfurique du trinitrophénol. Le taux d'azote théorique de l'acide picrique $= 18.34$ 0/0 ; on a trouvé 16,23 et 16,46.

La modification Joldbauer du procédé Kjeldahl, appliquée aux nitrates métalliques, aux nitrates des ammoniaques composées, aux éthers nitriques et aux dérivés nitrés et nitro-amidés de la série aromatique, a donné, avec précision, le taux d'azote total toutes les fois que la substance examinée s'est dissoute complètement, à froid, dans le mélange sulfurique en donnant une liqueur limpide.

Peu de corps résistent. Je n'ai éprouvé des difficultes qu'avec les naphtalines tri- et tétranitrées.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus ; les écarts sont rapportés aux taux théoriques.

TABLEAU

SUBSTANCES ANALYSÉES.	TAUX D'AZOTE TOTAL.		Plus grands écarts.	Écarts moyens.
	Théoriques.	Trouvés.		
Salpêtre	13.86	13.91 13.82 13.73 13.96	$\frac{1}{107}$	$\frac{1}{1300}$
Nitrate d'ammoniaque	35.00	35.31 34.90 34.96	$\frac{1}{113}$	$\frac{1}{230}$
Nitrate de baryte	10.72	10.67 10.62	$\frac{1}{107}$	$\frac{1}{140}$
Nitrate de méthylamine	29.79	29.65 29.68	$\frac{1}{212}$	$\frac{1}{240}$
Nitroglycérine	18.50	18.45	»	$\frac{1}{370}$
Binitrobenzine	16.67	16.78 16.57	$\frac{1}{150}$	$\frac{1}{150}$
Paranitrophénol	10.07	10.03	»	$\frac{1}{250}$
Acide picrique	18.34	18,42 18.17 18.43	$\frac{1}{108}$	$\frac{1}{166}$
Picrate d'ammoniaque	22.76	22.63 22.67	$\frac{1}{175}$	$\frac{1}{206}$
Acide picramique	21.10	21.00 20.69	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{80}$
Picramate d'ammoniaque	25.90	25.45 25.75	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{90}$
Binitroorthocrésol	14.14	14.10 13.98	$\frac{1}{90}$	$\frac{1}{140}$
Trinitrométacrésol	17.28	17.37 17.27	$\frac{1}{193}$	$\frac{1}{347}$

Ces différents composés ont été pris aussi purs que possible.

L'acide picramique, fourni comme pur, a été soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool, ainsi que le picramate d'ammoniaque préparé avec cet acide.

De même pour le nitrophénol.

La binitrobenzine a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool et clairçage final des cristaux en neige. L'échantillon analysé fond à 88°.

L'acide picrique et les nitrocrésols ont été analysés à la grille par le procédé Schlœsing (azote et carbone en volume) et leur composition est théorique.

Le picrate d'ammoniaque a été préparé avec l'acide analysé.

Comme dernier résultat, je citerai le dosage de l'azote dans le

mélange $0^{gr},5$ de salpêtre et $0^{gr},5$ de chlorate de potasse, contenant 6,93 0/0 d'azote et pour lequel j'ai trouvé 6.88 ; écart $= \frac{1}{140}$.

Appliquée aux dérivés nitrés de la naphtaline, la méthode s'est trouvée en défaut. La dissolution dans le mélange acide froid est incomplète et on n'obtient que 90 0/0 de l'azote.

La réduction préalable des nitronaphtalines en naphtylamines (d'Aguiar et Lautemann, *Société chimique* 1865) a permis de rentrer dans la voie suivie jusque-là et d'obtenir des résultats exacts.

A une dissolution de 2 grammes de phosphore dans 15 ou 20 centimètres cubes de sulfure de carbone, faite dans un ballon de 250 grammes, on ajoute progressivement 12 grammes d'iode. On évapore au bain-marie bouillant en tournant le ballon. L'iodure de phosphore se dépose sous forme d'enduit : on le chauffe encore quatre ou cinq minutes pour éliminer les dernières traces de sulfure de carbone. Après refroidissement et sous l'influence de l'air humide, l'iodure se détache et on le brise en petits fragments par agitation du ballon.

La pesée, 5 ou 6 décigrammes, faite sur une main longue et étroite, est versée dans le ballon en évitant de laisser tomber la substance sur les parois du col et on ajoute 8 grammes d'eau.

Tenant alors le ballon avec des pinces, on le tourne deux ou trois fois pour mouiller toutes les parcelles ; après quelques secondes la réaction s'amorce, se développe et presque aussitôt devient très vive. A ce moment on agite.

Moins d'une minute après l'addition de l'eau la réaction est terminée, et on a quelques centimètres cubes d'une dissolution acide d'iodhydrate de naphtylamine, qui ne tarde pas à cristalliser. On laisse refroidir, puis on verse, dans le ballon maintenu froid et par petites portions, 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° et $0^{gr},7$ de mercure mesurés à la pipette capillaire. Le ballon incliné est chauffé doucement, mais après le départ de l'acide on amène le liquide à l'ébullition comme pour la méthode de Kjeldahl.

On se débarrasse de l'iodure de phosphonium, qui se condense dans le col du ballon, en donnant, vers la fin de la combustion, assez de feu pour que les vapeurs acides échauffent le verre ; opération très courte si on n'a laissé au ballon que 6 à 7 centimètres de col.

La liqueur est parfaitement décolorée lorsque la combustion est terminée.

Les dérivés nitrés de la série aromatique sont également susceptibles d'analyse par la même réaction.

Série aromatique.

(Les écarts sont rapportés aux taux théoriques.)

	TAUX D'AZOTE TOTAL.		Plus grands écarts.	Écarts moyens.
	Théoriques.	Trouvés.		
Binitrobenzine	16.67	16.70 16.52	$\frac{1}{110}$	$\frac{1}{185}$
Acide picrique	18.34	18.26 18.18	$\frac{1}{115}$	$\frac{1}{153}$
Picrate d'ammoniaque	22.76	22.86 22.63	$\frac{1}{175}$	$\frac{1}{200}$
Acide picramique	21.10	20.90 21.03	$\frac{1}{106}$	$\frac{1}{156}$
Picramate d'ammoniaque	25.90	25.60	»	$\frac{1}{85}$
Binitroorthocrésol	14.14	14.12 14.02	$\frac{1}{118}$	$\frac{1}{200}$
Trinitrométacrésol	17.28	17.05 17.26	$\frac{1}{75}$	$\frac{1}{140}$

Nitronaphtalines.

(Les écarts sont rapportés à la moyenne des résultats.)

MARQUES des échantillons.	TAUX D'AZOTE		MOYENNES.	Plus grands écarts.	Écarts moyens.
	par combustion à la grille (procédé Schlœsing)	par réduction en naphtylamine et combustion par méthode Kjeldahl.			
A	17.36	17.08 17.15 17.22 17.26 17.17 17.11 17.33	17.19	$\frac{1}{123}$	$\frac{1}{245}$
B	15.08	15.28 15.28 15.21 15.01 15.01	15.16	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{140}$
C	16.40	16.26 16.11	16.17	»	$\frac{1}{140}$
D	16.96	16.73 16.80	16.77	»	$\frac{1}{400}$
E	15.84	15.73 15.86	15.80	»	$\frac{1}{220}$
F	16.08	16.14	»	»	»
G	15.52	15.44	»	»	»

Ces résultats analytiques démontrent que la méthode de Kjeldahl, précédée de la modification Joldbauer, ou de la réduction en dérivés amidés par l'acide iodhydrique, rend facile l'analyse de beaucoup de composés qui exigent la méthode de Dumas. Composée d'une suite interrompue de trois ou quatre opérations très simples, elle présente sur celle-ci l'avantage d'être moins encombrante et de ne pas exiger une attention prolongée et soutenue.

Tous les chiffres cités sont corrigés de l'azote des réactifs, correction d'ailleurs négligeable.

En effet, la correction afférente aux analyses avec réduction préalable par l'acide iodhydrique est de même ordre que celle nécessitée par la méthode modifiée Joldbauer, et pour celle-ci, le poids d'azote à retrancher a varié entre $0^{gr},00012$ et $0^{gr},00015$; or le minimum dosé a été de $0^{gr},06042$ azote de $0^{gr},6$ de nitrophénol, soit donc une correction de $\frac{1}{500}$.

Dans les dosages journaliers effectués sur le coton-poudre elle est négligée.

Mais chaque fois qu'on renouvelle les réactifs, tous les trois mois environ, on effectue un dosage à blanc pour déterminer la correction à faire intervenir, s'il y a lieu.

Le mélange acide est préparé en dissolvant, d'une part, 140 grammes d'acide phénique à 39-40° dans deux litres d'acide sulfurique froid et maintenu froid ; d'autre part, 54 grammes d'anhydride phosphorique dans deux litres d'acide sulfurique et mélangeant les deux dissolutions.

Pour l'analyse, par la méthode modifiée Joldbauer, des substances ayant une tendance à former des mottes ou des grumeaux, on souffle un peu d'air humide dans le ballon avant d'y verser la pesée, puis on tourne le ballon. La substance adhère aux parois en couche mince et s'imprègne bien régulièrement d'acide.

La division ou la porosité des substances, moins nécessaire pour l'analyse avec réduction par l'acide iodhydrique, doit être poussée assez loin pour l'analyse par la méthode modifiée Joldbauer. C'est ainsi que des feuillets de collodion, se dissolvant complètement mais avec lenteur, ont donné lieu à des pertes d'azote, malgré la précaution de les tenir immergés sous une toile de platine.

La combustion est rapide, une heure et demie, lorsqu'on opère à l'ébullition convenable.

Les distillations ont été faites dans un appareil Schlœsing classique et dans un appareil Aubin muni d'un ballon de 1200

grammes, employés simultanément. Ils ont toujours fonctionné de la même façon.

Pendant la saturation de la dissolution acide du sulfate d'ammoniaque par la soude, je n'ai pas observé, comme paraissait le craindre M. Lhôte, de déperdition d'ammoniaque. Avec des liqueurs aussi chargées que celles que j'ai eu à distiller, le papier de tournesol très sensible et mouillé accuse l'ammoniaque, dans le col du ballon droit de l'appareil Aubin, deux minutes après la saturation, et quatre minutes dans le bec du ballon Schlœsing. Or il ne faut pas une minute pour saturer l'acide, précipiter le mercure et le zinc par le sulfure de sodium et ajuster le ballon sur le réfrigérant.

Des essais comparatifs entre la saturation complète en une seule fois; et d'autre part, la saturation incomplète, le refroidissement des liqueurs, puis fin de saturation au moment de fixer le ballon, ont donné des résultats identiques.

(Laboratoire central des poudres.)

N° 64. — Sur de nouveaux dérivés de l'améthylcamphonitrocétone; par M. P. CAZENEUVE.

Nous avons décrit précédemment une nitrocétone dérivée de l'améthylcamphophénolsulfone et de son isomère l'acide améthylcamphophénolsulfonique. Nous la désignerons sous le nom d'*améthylcamphonitrocétone*, jusqu'à ce que sa constitution soit définitivement établie.

Nous avons signalé diverses combinaisons salines de cette substance; nous complétons ces résultats par l'étude du dérivé sodique, des dérivés éthylé et acétylé, enfin d'un dérivé sodé-éthylé et d'un dérivé sodé-acétylé.

I. *Dérivé sodé* $C^9H^{10}Na(AzO^3)O$. — On dissout la nitrocétone dans l'eau, à la chaleur du bain-marie, avec son poids moléculaire de soude pure. On concentre à cristallisation. On obtient ainsi des paillettes micacées de couleur rouge-cinabre, solubles dans l'eau et l'alcool. La solution aqueuse, additionnée d'un excès de lessive de soude, précipite immédiatement sous forme de paillettes cristallines toujours constituées par le dérivé monosodé. Ce corps déflagre chauffé sur la lame de platine.

Ces paillettes renferment de l'eau de cristallisation. Nous avons trouvé :

Pour matière.....	$0^{gr},1980$
H^2O.....	0,9
Soit 0/0.....	15.15

La formule $C^9H^{10}Na(AzO^2)O.2H^2O$ exige 15.06.

Le sel anhydre a donné :

Pour matière	$0^{gr},1675$
SO^4Na^2	0,058
Soit 0/0	34.62
Na 0/0	11.21

La formule $C^9H^{10}Na(AzO^2)O$ exige 11.33 0/0.

II. *Dérivés éthylé et sodé-éthylé.* — Nous avons chauffé en tube scellé à 130° pendant une heure la nitrocétone potassique $C^9H^{10}K(AzO^2)O$ avec un excès d'iodure d'éthyle. A la température d'ébullition de cet éther la réaction n'a pas lieu. L'éther en excès, séparé par filtration de l'iodure de potassium, donne par évaporation spontanée un corps liquide que nous n'avons pu faire cristalliser, de couleur jaune comme la nitrocétone primitive. Ce liquide sirupeux est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il ne distille pas sans décomposition et se décompose avec explosion, chauffé brusquement à haute température. Il est facilement saponifiable par les alcalis à l'ébullition, ce qui le distingue des éthers des nitrophénols.

Nous avons dosé l'azote dans ce dérivé après exposition pendant vingt-quatre heures dans le vide sur la chaux sodée. Nous avons obtenu :

Pour matière	$0^{gr},1943$
Az	0,01278494
Soit 0/0	6.58

La formule $C^9H^{18}(C^2H^5)(AzO^2)O$ exige 6.69 0/0.

Traité à froid par l'éthylate de sodium, ce dérivé éthylé se décompose en grande partie avec formation d'éther ordinaire suivant l'équation :

$$C^9H^{10}(C^2H^5)(AzO^2)O + C^2H^5.ONa = C^9H^{10}Na(AzO^2)O + C^2H^5.O.C^2H^5.$$

De nouvelles études, en opérant sur de plus grandes quantités de matière, nous ont permis de constater que la réaction a lieu également avec formation d'un composé éthylé suivant l'équation :

$$C^9H^{10}(C^2H^5)(AzO^2)O + C^2H^5.ONa = C^9H^9Na(C^2H^5)(AzO^2)O + C^2H^5.OH.$$

Ce composé sodé-éthylé se forme plus facilement encore en attaquant par le sodium ou par du toluène le dérivé éthylé. A froid l'attaque commence : il se dégage de l'hydrogène ; le sodium se

recouvre d'une poussière rouge. A l'ébullition la transformation est très rapide. Le toluène, coloré à chaud en rouge bichromate, laisse déposer par refroidissement un précipité amorphe, qui recueilli et lavé avec le toluène, a donné à l'analyse :

	gr
Pour matière	0,2155
SO^4Na^2	0,0655
Soit 0/0	30.39
Na 0/0	9.84

La formule $C^9H^9Na(C^2H^5)(AzO^2)O$ exige 9.95 0/0.

Le dérivé sodé non éthylé exige 11.33 0/0.

Ce dérivé sodé-éthylé est soluble dans l'eau, qui le décompose à froid lentement. L'acide carbonique le décompose également.

Nous n'avons pas pu l'obtenir cristallisé.

Faute de matière nous n'avons pas pu faire réagir une nouvelle molécule d'iodure d'éthyle sur ce dérivé. Suivant toute probabilité on doit pouvoir obtenir le dérivé diéthylé $C^9H^9(C^2H^5)^2(AzO^2)O$.

III. *Dérivé acétylé et sodé-acétylé.* — En attaquant par le chlorure d'acétyle la nitrocétone potassée ou sodée anhydre, on obtient une nitrocétone acétylée. Les nitrophénates alcalins ne font pas ainsi la double décomposition avec le chlorure d'acétyle.

Il suffit de verser du chlorure d'acétyle sur la nitrocétone potassée ou sodée séchée à 110°. L'attaque est vive et instantanée. Le sel passe du rouge au jaune. On reprend par l'eau, qui laisse une matière semi-liquide jaune, laquelle se solidifie bientôt en agitant avec une nouvelle quantité d'eau. Le produit est trituré dans un mortier avec une lessive de soude étendue et froide, pour enlever la nitrocétone libre, qui se forme toujours dans la réaction. On fait ensuite cristalliser dans l'alcool à 93°, qui donne de magnifiques tables hexagonales de couleur jaune, fondant à 65° et restant en surfusion à la température ordinaire. De nouvelles expériences nous ont permis de constater que l'anhydride acétique donne à 150° le dérivé acétylé.

Chauffé au delà de 250°, ce dérivé acétylé se décompose avec explosion.

Le dosage de l'azote a donné :

	gr
Pour matière	0,305
Az	0,01891
Soit 0/0	6.20

La formule $C^9H^{10}(C^2H^3O)(AzO^2)O$ exige 6.27 0/0.

Au contact d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium, ce

composé acétylé se décompose en donnant de l'éther acétique et le sel sodique de la nitrocétone, conformément à l'équation :

$$C^9H^{10}(C^2H^3O)(AzO^2)O + C^2H^5.ONa = C^9H^{10}Na(AzO^2)O + C^2H^5.O.C^2H^3O.$$

En traitant ce dérivé acétylé par le sodium ou par du toluène, on obtient un dérivé sodé-acétylé. A froid la réaction commence. A l'ébullition le toluène se trouble rapidement avec dépôt du dérivé sodé-acétylé de couleur rouge rappelant le bi-iodure de mercure. Lavé avec le toluène et séché dans le vide, ce dépôt a donné à l'analyse :

	gr
Pour matière	0,311
SO^4Na^2	0,092
Soit 0/0	29.54
Na 0/0	9.57

La formule $C^9H^9Na(C^2H^3O)(AzO^2)O$ exige 9.38 0/0.

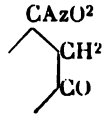
Nous avons constaté que le chlorure d'acétyle réagit encore sur ce corps desséché. La formation d'un dérivé diacétylé paraît très probable.

Ce dérivé sodé-acétylé est soluble dans l'eau mais plus soluble dans l'alcool. L'eau à froid le décompose peu à peu avec formation de nitrocétone, de soude et d'acétate.

A l'ébullition, le dérivé acétylé lui-même est décomposé par la soude plus rapidement, avec formation d'acétate de soude.

Dans l'attaque de la nitrocétone acétylée au sein du toluène par le sodium, nous avons constaté qu'une partie de la nitrocétone acétylée paraît subir une autre transformation. Suivant nous, l'hydrogène dégagé doit réagir soit sur le CO du noyau, soit sur le CO du groupe acétylé pour donner sans doute un COH. L'évaporation du toluène, après séparation du dérivé sodé-acétylé insoluble, nous a donné une matière sirupeuse incristallisable, altérable à l'air lorsqu'on la chauffe même au bain-marie. Ce corps est soluble dans les alcalis. Cette réaction rappellerait la formation de la pinacone dans l'hydrogénation de l'acétone. Ce n'est là qu'une hypothèse : nous n'avons pas pu isoler ce corps à l'état pur.

Toutes les propriétés de cette amethylcamphonitrocétone, que nous avons exposées dans cette note et la précédente, nous autorisent à admettre l'existence, dans cette substance, d'un groupement,



lequel groupement explique toutes les propriétés du corps. Ses combinaisons métalliques décomposables par l'acide carbonique, bien que pouvant prendre naissance aux dépens des carbonates; la formation de dérivés éthylé, sodé-éthylé, acétylé et sodé-acétylé; en font un corps analogue à l'acétylacétone de M. Combes. Si on tient compte de la nature cyclique du corps, du voisinage du CH^2 d'un AzO^2 et d'un CO et non plus de deux CO comme dans les dicétones, on pourra peut-être se rendre compte des quelques différences dans les analogies. L'hypothèse d'un groupement nitrophénol est moins probable.

Dans une note spéciale sur la constitution des camphosulfophénols, nous reviendrons sur la constitution de ce dérivé.

N° 65. — Sur les propriétés tinctoriales de l'améthylcamphonitrocétone et son groupement auxochrome; par M. P. CAZENEUVE.

L'améthylcamphonitrocétone, dont nous avons décrit les propriétés, a une couleur jaune d'or et possède des propriétés tinctoriales. Elle teint la laine et la soie sans mordant en solution hydrolcoolique. Bouillie avec l'eau ordinaire, elle décompose le carbonate de chaux de l'eau, donne une solution de la couleur des bichromates alcalins, et teint ainsi la laine et la soie à l'ébullition. En présence de l'acide tartrique, elle teint également; mais elle ne teint pas en bain alcalin.

Le coton n'est pas teint directement, mais il fixe la nitro-cétone, une fois mordancé au tannin.

Ces faits présentent un certain intérêt, vu les théories actuelles sur la fixation des matières colorantes sur les fibres animales ou végétales. Otto N. Witt en particulier a établi une relation entre la constitution chimique des corps, leur couleur et leurs propriétés colorantes. Les hydrocarbures cycliques incolores, en fixant certains groupes tels que AzO^2, Az = Az, O — O, Az — AzH que l'auteur appelle *chromophores*, deviennent des *chromogènes*, c'est-à-dire des corps pouvant fournir des colorants. L'addition subséquente des groupes salifiables OH et AzH^2, CO^2H, SO^3H, engendre précisément cette propriété de colorer ou de teindre, en même temps que la coloration du corps lui-même devient intense. Otto N. Witt appelle ces groupes auxochromes (αυξανειν, augmenter).

L'améthylcamphonitrocétone, qui est d'une belle couleur jaune d'or, est une véritable matière colorante; elle renferme bien le chromophore AzO^2; mais elle ne semble pas posséder les groupes salifiables que nous avons énumérés et seuls connus aujourd'hui.

Elle s'éloigne par plusieurs propriétés des nitrophénols. Ses réactions s'expliquent très bien par la présence d'un CH^2 acide, par le voisinage d'un AzO^2 et d'un CO. Force est bien d'admettre que ce groupe salifiable CH^2, par suite de sa position entre AzO^2 et CO, prête à cette cétone ses propriétés tinctoriales.

Ce fait, sans être en contradiction avec la théorie chimique de la teinture, montre du moins que les groupes salifiables OH et AzH^2, CO^2H, SO^3H, ne sont pas les seuls qui puissent donner à un corps coloré des propriétés colorantes. Sans doute trouvera-t-on d'autres exemples parmi les hydrures des noyaux cycliques, lorsque l'étude de ces corps sera plus avancée.

N° 66. — Sur un nouveau bacille trouvé dans l'eau de pluie; par M. A.-B. GRIFFITHS.

J'ai découvert un nouveau bacille dans l'eau de pluie conservée dans un baril exposé à l'air durant un hiver doux, époque où la plupart des autres bactéries de l'eau sont inactives, et conséquemment où il n'y a entre elles que peu ou pas de lutte pour l'existence. Il est probable que le bacille dont je vais parler provenait de l'air ; mais je ne l'ai pas trouvé dans l'atmosphère. L'analyse bactériologique de l'eau de pluie où il fut trouvé donnait les résultats suivants :

Durant l'hiver.....	32	bactéries par	centimètre cube.
— le printemps.....	292	—	—
— l'été.....	644	—	—
— l'automne.....	665	—	—

Cette espèce fut, pour la première fois, entrevue en 1890, mélangée à d'autres bactéries développées sur plaques de gélatine, ensemencées avec l'eau de pluie diluée par de l'eau stérilisée ; puis 4 centimètres cubes de cette eau furent disséminés dans la gélatine liquéfiée à basse température et cultivés sur plaque.

Les cultures sur plaques sont caractéristiques. En quatre jours il se forme une petite colonie jaune dont la périphérie devient jaunâtre, trouble, et s'entoure d'une zone de liquéfaction. Ces colonies atteignent de 2 millimètres à 1 centimètre de diamètre. En piqûre, dans un tube de gélatine, le développement est aussi bien caractéristique. Tout au début, de trente-six à quarante-huit heures après l'inoculation, il se forme dans le canal de la piqûre une mince bande jaunâtre, d'où partent, en direction perpendiculaire, de nombreux petits filaments droits, développés surtout dans la partie supérieure ; ce qui donne à la culture un aspect duveteux. Ces filaments

grandissent peu à peu et, après quatre jours, la gélatine se liquéfie progressivement. A la surface de la gélatine se produit une colonie jaune brillante, qui fait suite à celle qui s'est développée dans le canal.

Dans le bouillon à 30°, cette espèce donne une pellicule jaunâtre à la surface, puis un dépôt floconneux de même couleur. Sur pomme de terre, la culture, qui croît rapidement, se colore en orangé et transforme lentement l'amidon en glucose.

La matière colorante est insoluble dans l'eau, soluble en jaune dans l'alcool. Elle est aussi soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. Je n'ai pu en obtenir une quantité suffisante pour l'étudier.

Ce microbe est un bacille vrai dont les éléments, médiocrement mobiles, ont une longueur qui varie de 2 à 4 μ et une largeur de 0,6 à 0,8 μ. Il ne forme pas de spores. Il se colore très bien par les couleurs d'aniline et reste coloré lorsqu'on le soumet à la technique de Gram on de Weigert.

Quoique découvert dans l'eau, ce microbe ne vit pas dans l'eau distillée ; il a besoin d'une certaine quantité des matières organiques.

La vitalité des cultures résiste à la dessiccation, mais moins bien à la chaleur : une température de 100° tue en quinze minutes les bacilles.

Cette espèce ne paraît pas avoir d'action pathogène.

Lorsqu'on cultive plusieurs jours des cultures pures de ce microbe sur gélatine peptonisée, une ptomaïne se produit. Cette ptomaïne a été extraite par l'excellente méthode de M. Armand Gautier (1). C'est un corps solide, blanc, cristallisant en aiguilles ou en prismes clinorhombiques nacrés, légèrement amers, neutres aux papiers, solubles dans 80 parties d'eau à 17°, très solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool fort et le chloroforme, mais non dans l'éther.

Les analyses de cette ptomaïne ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.			Calculé pour $C^9H^{14}Az^2O^4$.
	I.	II.	III.	
Carbone	45.43	45.52	45.49	45.57
Hydrogène	8.82	8.78	»	8.86
Azote	11.84	»	»	11.81
Oxygène	»	»	»	33.76

(1) Voir l'important ouvrage : **Cours de Chimie**, par A. GAUTIER, t. 3, (*Chimie biologique*), p. 262, que j'espère bientôt traduire en langue anglaise.

Ces résultats répondent à la formule $C^9H^{21}Az^2O^5$.

Cette ptomaïne est précipitée en blanc par le phosphomolybdate de soude. Le réactif de Nessler donne un précipité marron; l'acide tannique, un précipité jaune. Elle forme un chloraurate, un chlorhydrate et un chloroplatinate, tous cristallisables. Cette ptomaïne n'est pas sensiblement vénéneuse, mais elle agit comme un diurétique puissant. Quant à son origine, on ne saurait douter qu'elle dérive de la décomposition, grâce à la vie du microbe, des molécules de la gélatine peptonisée.

J'ai donné le nom de *Bacillus pluviatilis* à ce microbe découvert dans l'eau de pluie.

L'étude des microbes et des ptomaïnes restera longtemps encore un fertile champ d'investigation ouvert en chimie physiologique par les brillantes et importantes recherches des savants français.

N° 67. — Sur la conservation des dissolutions de l'acide sulfhydrique; par **MM. SALAZAR** et **NEWMANN** (1).

MM. Salazar et Newman (du Chili) viennent de faire des expériences intéressantes sur la conservation des solutions de l'acide sulfhydrique, dont on n'ignore pas les importantes applications dans l'analyse chimique. Ces expériences prouvent, contrairement à celles de David Lindo (2) et autres, que le meilleur dissolvant est le mélange proposé par Lepage de Gisors (3).

Les expérimentateurs se sont attachés à étudier la rapidité d'oxydation de l'H^2S dissous dans l'eau et dans un mélange d'eau et glycérine. Les dissolvants étaient purs et privés d'air en dissolution.

L'acide sulfhydrique fut préparé selon la méthode de Galletly (4), qui donne un courant continu du gaz dans un état de pureté relative.

Pour les dosages, les auteurs ont suivi les procédés de l'iode et de l'acide arsénieux.

Voici les principaux résultats de leurs expériences :

Expérience I. — Deux solutions d'H^2S, préparées l'une dans l'eau et l'autre dans un mélange à volumes égaux d'eau et de glycérine, mises pendant trente-cinq jours dans des flacons hermétiquement fermés, perdirent au bout de ce temps, la première 4 0/0

(1) Communiqué par M. Manuel A. Délano.
(2) *Chemical News*, t. **57**, p. 178.
(3) *Journal de Pharmacie*, avril 1867.
(4) *Zeitschrift fur analytische Chemie*, 1871, p. 234.

et la seconde 0.8 0/0 de leur force ou richesse en acide sulfhydrique.

Expérience II. — Deux autres solutions, préparées dans les mêmes dissolvants, qui restèrent pendant deux heures dans des tubes ouverts sur la table du laboratoire, perdirent, la première 50 0/0 et la seconde 31.5 0/0 de leur force.

Expérience III. — Deux dissolutions furent préparées : celle dans l'eau contenait 290 d'H^2S pour 100000 en poids, et celle dans le mélange de Lepage 220. On versa 400 centimètres cubes de chacune dans des flacons de 850 centimètres cubes, lesquels furent hermétiquement bouchés et mis dans des conditions identiques de lumière (diffuse) et de température.

On pratiqua le dosage tous les cinq jours pendant les quarante premiers et tous les dix jours pendant les soixante derniers, l'expérience ayant eu une durée de cent jours.

Les auteurs ont représenté graphiquement les résultats de cette expérience; je prends de leur diagramme les chiffres suivants : la quantité d'H^2S de la dissolution dans l'eau, tombe de 290 à 136 dans les premiers cinq jours et continue très rapidement à descendre; au quarantième jour cette quantité n'était plus que de 10 parties en poids sur 100000 d'eau, et devient nulle au bout de quatre-vingt-douze ou quatre-vingt-treize jours. Pour la dissolution dans le mélange de Lepage, c'est différent, puisque la quantité d'H^2S descend d'une façon presque régulière, et même au centième jour, de 220 elle n'est descendue qu'à 76.

Expérience IV. — On versa 400 centimètres cubes de la dissolution glycérique dans un flacon de 850 centimètres cubes qu'on mit à l'obscurité, et on dosa de temps à autre. Au quarantième jour elle avait perdu 35 0/0 de sa force, au soixante-et-unième 47.3 0/0 et au bout de soixante-et-onze jours que dura l'expérience, la perte a été de 51.4 0/0.

Expérience V. — Une dissolution d'acide sulfhydrique dans l'eau fut distribuée dans deux flacons, dont l'un fut exposé à la lumière diffuse et l'autre mis dans l'obscurité. On dosa de temps en temps. Au bout de quinze jours la première avait perdu 59 0/0 et la seconde 50 0/0, et au bout de quarante-trois jours la perte de la force était 71.4 0/0 pour la première et 65.5 0/0 pour la seconde.

Conclusions. — Des expériences précédentes les auteurs ont tiré les conclusions suivantes :

1° Les solutions d'H^2S se conservent mieux quand elles sont soumises à l'action d'une moindre quantité d'air.

2° Il y a, au point de vue de la conservation, grand avantage à dissoudre l'H^2S dans le mélange de Lepage et non dans l'eau.

3° L'oxydation de l'H^2S dissous est plus rapide à la lumière que dans l'obscurité.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action des métaux alcalins sur le bore; étude critique des procédés de préparation du bore amorphe; Henri MOISSAN (C. R., 1892, t. **114**, p. 316). — La difficulté d'isoler le bore à l'état de pureté, tient d'une part à sa puissante affinité pour les autres corps simples et à l'incertitude de son dosage.

Le bore, préparé par le procédé Gay-Lussac et Thénard, retient du potassium, du cuivre et du fer (provenant du tube et du ringard.

Par le procédé de Deville et Wöhler, on obtient un bore renfermant du fer, du sodium et de l'azoture de bore, même avec traitements répétés aux acides chlorhydrique et fluorhydrique.

De plus, on peut démontrer dans ce bore, l'existence d'un hydrure de bore solide :

1° Lorsqu'on chauffe légèrement dans le vide le bore amorphe et surtout celui que Deville et Wœhler appelaient *bore léger*, on constate un dégagement brusque et très grand de gaz hydrogène, à la température de 250° à 275°. Un second dégagement d'hydrogène beaucoup plus faible, environ le dixième du volume précédent, ne se produit qu'à 600° et doit être attribué à la décomposition de l'eau par le bore.

2° En chauffant, dans une cloche courbe, une très petite quantité de bore amorphe au milieu d'une atmosphère de gaz trifluorure de phosphore, le volume augmente beaucoup, et il se produit une notable quantité de gaz hydrogène phosphoré.

Cet hydrure provient vraisemblablement d'une réaction secondaire produite sur l'eau par le borure alcalin. Il se fait, dans ce cas, de la soude et de l'hydrure de bore. C'est, du reste, à la dé-

composition de cet hydrure par l'eau ou l'acide chlorhydrique qu'est due l'odeur spéciale que le bore amorphe dégage dès ses premiers lavages.

Enfin ce bore amorphe contient de l'acide borique hydraté.

On peut obtenir le borure de fer en faisant réagir le chlorure de bore sur le fer réduit par l'hydrogène. C'est une matière grise, que l'acide chlorhydrique décompose lentement, avec dépôt insoluble, ayant l'apparence du bore Deville et Wöhler.

Enfin, en chauffant de l'acide borique avec un peu de sodium, on a un borure de sodium, très oxydable.

Le bore de Berzélius (potassium et fluoborate) contient du bore, du fer, du potassium, de l'azoture de bore et de l'acide borique hydraté. P. A.

Préparation du bore amorphe; Henri MOISSAN. (C. R., 1802, t. **114**, p. 392). — L'action des métaux alcalins donnant un bore impur (voir le mémoire précédent), on a essayé l'électrolyse, mais sans avantage; l'acide borique seul n'est pas conducteur. Si on prend des borates alcalins, on rentre dans les conditions défectueuses des anciennes méthodes.

On a alors repris l'étude de l'action du magnésium sur l'acide borique, déjà entreprise par Phipson, par Francis Jones, par M. Winckler. Mais ce dernier, employant un excès de magnésium, obtenait un mélange de bore et de borure de magnésium.

La réaction est tout autre si, au lieu d'employer la quantité de magnésium nécessaire théoriquement pour réduire l'anhydride borique, on ne met en réaction qu'un poids beaucoup plus faible. Dans ce dernier cas il se fait surtout du bore, accompagné d'un borate de magnésie cristallisé et d'un borure non décomposable par l'eau. Le borate de magnésie cristallisé est insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique.

Il faut observer qu'il existe deux borures de magnésium, l'un décomposable par l'eau, l'autre inattaquable par l'eau et par les acides. Il faut éviter la formation de ce dernier.

Préparation du bore amorphe. — Le magnésium employé était en tournure très fine, préparé spécialement pour l'éclairage des objets à photographier. On le débarrasse d'abord des parcelles de fer qu'il peut contenir au moyen d'un aimant. Il est bon de s'assurer aussi que ce magnésium est exempt dans sa masse de silicium et de fer.

L'acide borique doit avoir été refondu récemment au creuset de platine; il est très important qu'il ne contienne pas d'eau. Il faut

rechercher aussi si cet acide borique ne contient ni soude, ni chaux, ni silice, impuretés qui se rencontrent très souvent dans les acides du commerce.

Cet acide borique, pulvérisé, est mélangé intimement au magnésium dans les proportions suivantes :

Acide borique.....	210gr
Magnésium.....	70

Cette proportion de magnésium répond seulement au tiers du poids du métal nécessaire pour enlever tout l'oxygène de l'acide. La réaction va donc se faire en présence d'un grand excès d'anhydride borique. Le mélange tassé dans un creuset de terre n° 14 est placé dans un fourneau Perrot porté préalablement au rouge vif. Après quatre à cinq minutes, la réaction se produit et elle est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, car le creuset atteint le rouge blanc. Lorsque l'acide borique est bien privé d'eau, on n'entend pas de bruissement. On laisse encore dix minutes au feu, puis l'on retire le creuset, toujours muni de son couvercle, et, après refroidissement, on trouve à l'intérieur un culot qui souvent peut se détacher avec facilité.

En brisant le culot, on voit, sur la partie extérieure, une coloration noire, peu épaisse, tandis que toute la partie centrale plus ou moins caverneuse, possède une couleur marron ; toute la masse est imprégnée de cristaux blancs de borate de magnésie. On sépare avec soin toute cette partie marron, on la fait bouillir avec un grand excès d'eau et d'acide chlorhydrique pur jusqu'à épuisement d'acide borique. Enfin elle est reprise six fois par l'acide chlorhydrique pur bouillant. Chacun de ces traitements à l'acide dure une journée. Le résidu est lavé à l'eau distillée, repris par une solution bouillante de potasse alcoolique à 10 0/0, et repris à nouveau par l'eau distillée. Enfin, après décantation, il est traité par l'acide fluorhydrique à 50 0/0. Ce dernier traitement se fait dans un alambic de platine, muni d'un réfrigérant à reflux, à la température de l'ébullition de l'acide et pendant dix heures. La matière, lavée à l'eau par décantation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide, est étendue ensuite sur des plaques poreuses de biscuit et séchée dans le vide en présence d'un grand excès d'acide phosphorique.

On obtient ainsi une poudre marron très ténue, ne contenant ni eau, ni hydrogène, ni acide borique ; elle est inaltérable à l'air ; son rendement, par rapport au magnésium employé, est environ de 42 0/0.

Cette poudre renferme de 2,5 à 4 0/0 de magnésium et 1 à 1,5 0/0 de matière insoluble.

Pour enlever ce magnésium, on mélange ce bore avec cinquante fois son poids d'anhydride borique en poudre et on chauffe comme précédemment. Le culot est traité dans les mêmes conditions, sauf qu'on abrège la durée des derniers traitements.

On obtient ainsi une poudre brun-marron, un peu plus claire que la précédente, renfermant

Bore	98,30
Magnésium	0,37
Insoluble	1,18
	99,85

La matière insoluble renferme de l'azoture de bore. On peut éviter sa formation en employant, comme le faisaient Deville et Wöhler, un creuset brasqué avec un mélange de charbon et d'acide titanique.

La partie noire du culot signalée plus haut contient du carbure de bore due à la réduction de l'oxyde de carbone du foyer par le bore.

En opérant dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène sec, on obtient un bore exempt de carbone et d'azote.

P. A.

Préparation et propriété des phosphures de bore; H. MOISSAN [*Journ. Pharm. Chim.*, (5), t. **25**, p. 103-106]. — *Phosphure de bore*, PBo. — On le prépare en réduisant le phospho-iodure de bore dans un courant d'hydrogène pur et sec, à une température comprise entre 450 et 500°; on opère dans un tube en U chauffé au bain de nitrates alcalins. On obtient ainsi une poudre amorphe, de couleur marron, très légère, insoluble dans tous les dissolvants usuels, minéraux ou organiques; ce corps ne se volatilise pas à 500° dans le vide.

Au contact de l'oxygène, il brûle vers 200° en donnant les acides borique et phosphorique. Le soufre fondu est sans action; mais la vapeur de soufre le transforme en sulfure de bore et sulfure de phosphore. Il s'enflamme dans le chlore, en donnant du trichlorure de bore et du pentachlorure de phosphore; le brome ne l'attaque qu'à chaud; l'iode est sans action au rouge sombre. Il en est de même pour l'arsenic, le phosphore et l'azote.

Chauffé avec du sodium, dans un courant d'hydrogène, le phosphure de bore se convertit avec incandescence en un mélange de

phosphure et de borure de sodium. Le potassium fournit une réaction analogue, mais à une température moins élevée. Le magnésium se combine avec incandescence vers 500°; l'aluminium ne réagit qu'à une température beaucoup plus élevée. L'argent, le cuivre et le platine en poudre se combinent de même quand on les chauffe; le mercure bouillant est sans action.

L'acide azotique fumant le dissout avec incandescence; les acides chlorhydrique et iodhydrique sont sans action; l'acide sulfurique est reduit à chaud avec formation d'acides sulfureux, borique et phosphorique.

La potasse en fusion le dissout complètement, avec formation de borate et d'hydrogène phosphoré. L'acide fluorhydrique gazeux l'attaque avant le rouge sombre en donnant du fluorure de bore, de l'hydrogène et du phosphore; l'acide chlorhydrique se comporte de même, à une température plus élevée.

L'eau le décompose à 400° en donnant de l'acide borique et de l'hydrogène phosphoré; l'acide sulfhydrique donne au rouge sombre du sulfure de bore et de l'hydrogène phosphoré; le gaz ammoniac fournit vers 300°, avec incandescence, du phosphore et de l'azoture de bore.

Phosphure de bore P^3Bo^5. — Le phosphure PBo, chauffé à 1000° dans un courant d'hydrogène, perd du phosphore et laisse pour résidu le phosphure P^3Bo^5, de couleur plus claire que le précédent. Celui-ci ne s'enflamme pas à froid dans le chlore ni dans l'acide azotique fumant. Il brûle avec plus de difficulté au contact de l'oxygène et ne réagit que difficilement sur les métaux et sur les métalloïdes: il ne brûle dans le chlore qu'à la température du rouge sombre. AD. F.

Sur quelques propriétés de l'acide bismuthique; G. ANDRÉ (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 359). — L'acide bismuthique a été obtenu, comme on l'a vu dans un précédent mémoire, en décomposant par la potasse du bromure de bismuth dissous dans le bromure de potassium.

Cet acide BiO^3H ne se recombine à la potasse qu'avec une extrême lenteur.

Ainsi on a mis 2gr,57 d'acide bismuthique (0,10 de molécule) en vase clos au contact de 10 centimètres cubes de potasse contenant 0gr,391 de potassium: 1° à la température ordinaire, après quarante-huit heures, et malgré une agitation énergique, l'acide bismuthique n'avait fixé que 0,01 d'atome de potassium; 2° après quatre jours, même quantité; 3° à 100° en vase clos, après une

heure, l'acide bismuthique avait fixé environ 0,04 d'atome ; 4° à 100°, après trois heures, il avait fixé 0,06 d'atome.

Cependant, en faisant bouillir 2gr,57 d'acide bismuthique avec dix fois la quantité de potasse capable de le saturer, dissoute dans 100 centimètres cubes de liquide, pendant trois heures, puis lavant à l'eau bouillante et séchant à 100° le produit, on a obtenu un sel de potassium qui rapproche de la formule $4\,BiO^3H.BiO^3K$.

Si on suit le procédé ordinaire de préparation de l'acide bismuthique (courant de chlore dans de la potasse chaude contenant de l'oxyde de bismuth), et qu'on prolonge à chaud l'action du chlore, après saturation de la potasse, on obtient un produit noir-violacé, devenant gris cendré après traitement à l'eau bouillante et dessiccation. Lavé à l'acide azotique, ce composé a pour formule

$$2BiO^3H.Bi^2O^5.$$

(On sait que l'acide bismuthique ordinaire a une couleur rouge-brique.)

C'est de même, sans doute, un composé mixte $Bi^2O^5.BiO^3H$ que l'on obtient en recueillant et traitant par l'acide nitrique dilué la portion émulsionnée qui se forme par un lavage prolongé dans la préparation de l'acide bismuthique. P. A.

Sur le dosage rapide de l'acide sulfurique libre dans l'eau de Seltz artificielle ; P. CAZENEUVE et NICOLLE [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 51-54]. — L'eau de Seltz artificielle renferme souvent une certaine proportion d'acide sulfurique entraîné mécaniquement pendant la préparation. Cette proportion d'acide est généralement inférieure à 0gr,25 par litre. Le dosage de cet acide libre ne peut être effectué par les sels de baryum, à cause des sulfates normalement contenus dans les eaux à examiner. On peut opérer un titrage acidimétrique mais il est souvent plus commode d'opérer par la methode suivante :

L'eau de chaux est précipitée par une eau chargée d'acide carbonique (eau de Seltz) dont un excès redissout le précipité : si l'on chauffe, le carbonate de chaux se précipite de nouveau en perdant de l'acide carbonique. Or, en présence d'acide sulfurique libre, en quantité suffisante, la précipitation par la chaleur n'a plus lieu, par suite de la transformation du carbonate de chaux en sulfate plus soluble.

De cette remarque résulte la méthode à employer. On se sert d'une eau de chaux seconde, ou même troisième ; cette eau, saturée

à la température ordinaire, renferme en moyenne 1gr,29 de chaux; 1 centimètre cube de cette eau correspond à 0gr,0022 d'acide sulfurique. On charge une série de tubes à essais avec 1 centimètre cube d'eau de chaux, puis on y ajoute des quantités progressivement croissantes de l'eau de Seltz à examiner et on fait bouillir les tubes : celui qui ne se trouble pas par la chaleur renferme au minimum 0gr,0022 d'acide sulfurique. AD. F.

Sur la cause de la coloration anormale prise par l'hypobromite de soude dans certains flacons de verre ; G. DENIGÈS [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 54]. — La coloration rougeâtre que prennent quelquefois les solutions d'hypobromite de soude quand on les conserve dans certains flacons de verre est due au manganèse de ces verres, qui passe partiellement à l'état de permanganate alcalin, facile à caractériser au spectroscope. La dose de permanganate formée ne paraît pas s'élever à plus de 0gr,03 ou 0gr,04 par litre d'hypobromite; le réactif peut donc être utilisé pour tous ses usages habituels. AD. F.

Purification du phosphore par l'hypobromite de soude ; G. DENIGÈS [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 237]. — Le phosphore vitreux ordinaire, conservé sous l'eau aérée, se recouvre d'une couche opaque de phosphore cristallisé, plus ou moins teinté de phosphore rouge suivant qu'il a été plus ou moins exposé à la lumière. Pour purifier le phosphore ainsi altéré, l'auteur recommande de le chauffer au bain-marie sous une couche d'hypobromite de soude, en agitant jusqu'à translucidité parfaite : le phosphore vitreux n'est pas attaqué par ce réactif, qui dissout au contraire rapidement le phosphore rouge et les autres impuretés, en particulier l'arsenic. AD. F.

Recherches sur l'isopropylate de sodium ; R. de FORCRAND (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 301). — On a pris l'alcool isopropylique aussi exempt d'eau que possible, distillé sur la baryte et le sodium ; mais dans ces conditions, il renferme encore 0,5 0/0 d'eau qui ne gênent pas, puisque cette eau n'est point retenue par le sodium.

Pour dissoudre 1 atome de sodium il faut employer 5 molécules d'alcool et chauffer à la fin vers 100°. Par le refroidissement, on obtient des cristaux qui, essorés et séchés, ont pour composition :

$$C^3H^7NaO.3C^3H^8O.$$

Le glycol agit sur la dissolution isopropylique de l'isopropylate sodique et on obtient :

$$C^2H^3NaO^2.3C^3H^8O.$$

La formation de ces combinaisons montre que les alcools secondaires forment des alcoolates polyalcooliques, soit avec leur propre alcoolate sodique soit avec d'autres.

Il n'a pas été possible d'obtenir d'isopropylate C^3H^7NaO par l'action de la chaleur sur sa combinaison tri-isopropylique. Mais on peut l'obtenir de la façon suivante :

On fait un mélange de 300 grammes d'alcool isopropylique et 500 grammes de benzine cristallisable. On y dissout 23 grammes de sodium en élevant la température à la fin vers 100°. On chauffe la liqueur à 130-135° dans un courant d'hydrogène sec. L'alcool en excès est entraîné avec la benzine. On recueille, presque jusqu'aux dernières gouttes du liquide distillé, un mélange de benzine et d'alcool isopropylique.

Il faut cependant arrêter l'opération lorsque le tube du réfrigérant est encore mouillé du liquide dans les parties les plus éloignées du ballon, car à partir de ce moment il ne distille plus que de l'alcool isopropylique et l'altération de l'alcoolate commence.

On obtient ainsi un produit ayant pour composition

$$C^3H^7NaO + {}^1/_{40}\,C^3H^8O,$$

ou plutôt

$$C^3H^7NaO + {}^1/_{100}\,(C^3H^7NaO.3C^3H^8O).$$

C'est une poudre blanche, se colorant immédiatement à l'air, très avide d'eau. P. A.

Etude thermique de l'isopropylate de sodium; R. de FORCRAND (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 410). — En dissolutions étendues, l'alcool isopropylique et la soude ne réagissent pas.

Les chaleurs de dissolution sont pour l'isopropylate sodique solide $+16^{Cal},40$, pour l'alcool liquide $+3,64$.

La substitution du sodium à l'hydrogène dégage $+30^{Cal},27$.

$$\underset{\text{liq.}}{C^3H^8O} + \underset{\text{sol.}}{NaOH} = \underset{\text{sol.}}{H^2O} + \underset{\text{sol.}}{C^3H^7NaO} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -1^{cal},60$$

Le chaleur de formation à partir des éléments est de 108,77.

La chaleur de dissolution des tri-isopropylates décrits est

$$C^3H^7NaO.3C^3H^8O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +14^{cal},47$$
$$C^2H^5NaO^2.3C^3H^8O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +11,81$$

La chaleur de combinaison moléculaire pour le premier est $+12^{Cal},08$, pour le second $+5^{Cal},04$.

Il en résulte :

$$4C^3H^8O + Na = H + C^3H^7NaO.3C^3H^8O \ldots\ldots\ldots + 43^{Cal},25$$
liq. sol. gaz. sol.

nombre comparable à celui obtenu dans la formation de la soude dissoute par l'action du sodium sur l'eau ($+43,08$).

Enfin la dissolution de l'isopropylate de sodium dans un grand excès d'alcool isopropylique absorbe $-2^{Cal},63$.

Ces faits conduisent à plusieurs conséquences importantes :

1° L'action du sodium sur C^3H^8O iso. liq. donne seulement $+30^{Cal},27$, au lieu de $+33$ environ avec les alcools primaires ($+32^{Cal},52$ avec l'alcool propylique). Si donc la fonction alcool primaire solide est caractérisée par le nombre $+32^{Cal}$, la valeur de la fonction alcool secondaire serait $+30,27 - 0,52$, soit $29^{Cal},75$. La différence est de $2^{Cal},25$.

L'alcool isopropylique s'écarte encore des autres alcools monoatomiques par ce fait que la dissolution de C^3H^7NaO, $3C^3H^8O$ iso. sol. dans un grand excès d'alcool isopropylique est endothermique $-2^{Cal},63$, tandis que la chaleur de formation de ce composé est positive et considérable $+12,98$. Il en résulte que, lorsqu'on fait agir Na sur nC^3H^8O iso. liq., le maximum thermique a lieu pour $n = 4$. Le nombre $-2,63$ doit être voisin de la chaleur de fusion de la combinaison tri-isopropylique. Il faut donc admettre que l'excès d'alcool isopropylique dissout simplement la combinaison cristallisée C^3H^7NaO $3C^3H^8O$ iso. et qu'il ne se forme pas de combinaisons polyalcooliques liquides comme avec les autres alcoolates. On connaît d'ailleurs d'autres faits analogues, tels que la dissolution dans l'eau des hydratés BaO^2H^2 et $BaO^2H^2.4H^2O$, etc.

P. A.

Sur un dérivé nitré de l'antipyrine ; Edm. JANDRIER (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 303). — On dissout à chaud 4 grammes d'antipyrine dans 40 grammes d'acide sulfurique ; on ajoute goutte à goutte, à froid, 3 grammes d'acide azotique de densité 1,35. On projette la masse dans de l'eau froide.

Il se précipite un corps cristallin, jaune paille, la *nitro-antipyrine*, soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il brunit à 248° et fond à 260°.

Le zinc et l'acide acétique transforment ce corps en *amido-anti-*

pyrine, dont le dérivé diazoïque, traité par une solution alcaline de β-naphtol, produit une matière colorante ponceau. P. A.

Sur l'acide tartronique et les tartronates de potassium et de sodium ; G. MASSOL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 422). — La chaleur de dissolution de l'acide est de — $3^{Cal},75$.

La chaleur de neutralisation par la première molécule de potasse est + $13^{Cal},77$, par la deuxième + $12^{Cal},48$.

Avec la soude, on a les nombres + $13^{Cal},75$ et + $13^{Cal},65$.

Le *tartronate acide de potassium* est en prismes très obliques à base rhombe, renfermant 0,5 H^2O qu'ils perdent à 110°.

La chaleur de dissolution du sel anhydre est — $7^{Cal},5$.

Le *tartronate neutre*, en gros cristaux anhydres, absorbe en se dissolvant — $4^{Cal},75$.

Le *tartronate acide de sodium* se décompose partiellement au bain-marie, en dégageant de l'acide carbonique, avec transformation partielle en glycolate.

Le *sel neutre de sodium* est très déliquescent. Il absorbe pour se dissoudre — $3^{Cal},00$.

On peut remarquer que les quantités de chaleur dégagées par l'acide tartronique sont supérieures à celles que dégage, dans les mêmes conditions, l'acide malonique. P. A.

Chaleurs de formation des carballylates de potassium ; G. MASSOL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 487). — L'acide employé était blanc, anhydre ; il fondait à 163°. Très soluble dans l'eau, il absorbe — $6^{Cal},55$ pour se dissoudre.

Carballylate monopotassique. — Chaleur de neutralisation :

$$C^6H^6O^6\,(pm = 6^{lit}) + KOH(pm = 2^{lit}) \ldots\ldots + 13^{Cal},20$$

La dissolution, évaporée à 100°, donne une masse blanche dure, non déliquescente, correspondant au sel à $2H^2O$ Cet hydrate se dissout avec une grande absorption de chaleur : — $12^{Cal},20$. Chauffé à 120°, il perd 1 molécule d'eau et donne le sel monohydraté, qui se dissout en absorbant — $7^{Cal},48$. Enfin, à 140°, il se déshydrate complètement. La chaleur de dissolution du sel anhydre est de — $6^{Cal},68$.

Carballylate bipotassique. — Chaleur de neutralisation :

$$C^6H^6O^6\ (pm = 6^{lit}) + 2KOH(pm = 2^{lit}) \ldots\ldots + 26^{Cal},97$$
$$C^6H^7O^6K(pm = 8^{lit}) + KOH(pm = 2^{lit}) \ldots\ldots + 13,77$$

La dissolution évaporée donne des cristaux affectant la forme

de lamelles appartenant au système orthorhombique. Ils se déshydratent complètement à 100°. La chaleur de dissolution du sel anhydre est $-3^{Cal},96$.

Carballylate tripotassique.

	Cal
$C^6H^8O^6$ (pm = 6^{lit}) + 3KOH(pm = 2^{lit})....	+39,72
$C^6H^6O^6K^2$(pm = 10^{lit}) + KOH(pm = 2^{lit})....	+12,75

On obtient, par évaporation des dissolutions aqueuses, une masse sirupeuse qui s'épaissit lentement et se solidifie par refroidissement. La déshydratation ne s'effectue qu'à 130-135 ; le sel anhydre dégage $+3^{Cal},10$ en se dissolvant dans 12 litres d'eau.

Les chaleurs de formation des trois carballylates de potasse, calculées d'après les données précédentes, sont les suivantes :

	Cal
$C^6H^6O^6$ sol. + KOH sol. = $C^6H^7O^6K$ sol. + H^2O sol.....	+27,22
$C^6H^8O^6$ sol. + 2KOH sol. = $C^6H^6O^6K^2$ sol. + $2H^2O$ sol.....	+52,16
$C^6H^8O^6$ sol. + 3KOH sol. = $C^6H^5O^6K^3$ sol. + $3H^2O$ sol.....	+71,74

ce qui donne, pour chaque molécule de potasse,

	Cal
1er KOH.....	+27,22
2e KOH.....	+21,94
3e KOH.....	+19,58

et, pour la chaleur de combinaison moyenne,

$$^1/_3C^6H^5O^6K^3 \ldots\ldots = 23^{Cal},91$$

Ces déterminations permettent de constater :

1° Que les quantités de chaleur dégagées par la combinaison successive de 3 molécules de potasse avec 1 molécule d'acide carballylique décroissent progressivement ;

2° Que la chaleur de combinaison moyenne est supérieure à celle des acides monobasiques. P. A.

Sur la présence de la mannite et de la sorbite dans les fruits du laurier-cerise ; C. VINCENT et DELACHANAL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 486). — Les fruits du laurier-cerise, cueillis en pleine maturité, ont fourni, après un traitement approprié, de la mannite et de la sorbite, en quantités approximativement égales. P. A.

Sur l'application de la mesure du pouvoir rotatoire à la détermination de combinaisons formées par les solutions aqueuses de perséite sur les mo-

lybdates acides de soude et d'ammoniaque ; D. GERNEZ (C. R. 1892, t. **114**, p. 480. — La perséite, que M. Maquenne avait indiquée comme inactive ou très légèrement lévogyre, est en réalité lévogyre. Une solution sursaturée de 0gr,8833 de perséite dans 12 centimètres cubes d'eau à donné — 0°11′ dans un tube de 20 centimètres de longueur $[\alpha]_D = -1°12'$.

Cette rotation devient positive en présence de molybdate de soude et augmente de quantités égales quand on ajoute sous un même volume des poids égaux de sel. Le maximum a lieu quand la solution renferme environ 2 molécules d'acide molybdique pour 1 molécule de perséite.

Le molybdate d'ammoniaque donne lieu au même phénomène.

P. A.

Action de la soude et du cyanure de potassium sur la chlorodiamylamine ; A. BERG (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 483). — On mélange une molécule du dérivé chloré de la diamylamine $(C^5H^{11})^2ClAz$ et une solution alcoolique de *soude* (1 molécule).

On abandonne la réaction à elle-même, puis on la termine en chauffant au réfrigérant ascendant. Après avoir chassé la majeure partie de l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau au résidu, ce qui sépare une couche huileuse qui est décantée, lavée à l'eau et desséchée sur la potasse.

En distillant ce produit, la plus grande partie passe entre 175 et 180°. Cette portion est formée par un mélange de diamylamine et d'une autre base, que l'on ne peut en séparer par distillation, les points d'ébullition étant trop rapprochés.

Traité par l'acide chlorhydrique, ce mélange se dissout, puis le liquide se trouble et exhale l'odeur du valéral, que l'on peut mettre en évidence par distillation. Le liquide ainsi privé de valéral laisse déposer par refroidissement du chlorhydrate de diamylamine, et si l'on ajoute à l'eau-mère du chlorure de platine, on obtient un précipité de lamelles jaunes, que l'analyse indique être du chloroplatinate de monoamylamine.

La base qui accompagne la diamylamine se dédouble donc par les acides en valéral et amylamine. C'est l'*amylamylidènamine* $\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{10}\!\!/ \end{matrix}\!\!\rangle Az$, formée d'après l'équation

$$\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11}\!\!\rangle Az \\ Cl \end{matrix} + NaOH = NaCl + H^2O + \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{10}\!\!/ \end{matrix}\!\!\rangle Az.$$

La même base s'obtient dans l'action du valéral sur l'amylamine.

L'amylamylidènamine est un liquide incolore, plus léger que l'eau, bouillant à 180-181° (764^{mm}).

Les acides la dissolvent, puis la dédoublent, surtout à l'ébullition, en valéral et d'amylamine

$$\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{10} \end{matrix}\!\!\rangle Az + H^2O + HCl = C^5H^{10}O + C^5H^{11}AzH^2.HCl.$$

Le *cyanure de potassium*, en solution aqueuse concentrée, ajouté à une solution alcoolique du dérivé chloré de la diamylamine et chauffé au réfrigérant ascendant pendant quelques heures, donne un liquide insoluble dans l'eau, bouillant sous 20 millimètres, à 143-144°.

C'est la *diamylcyanamide* $\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \\ CAz \end{matrix}\!\!\rangle Az$ dédoublable par l'acide chlorhydrique à 160° en acide carbonique, ammoniaque et diamylamine. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, mais la solution précipite par l'eau. P. A.

Sur la densité des textiles ; DE CHARDONNEL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 489). — A propos du travail récent de M. Léo Vignon sur le même sujet, l'auteur fait observer que le procédé employé par ce chimiste donne des résultats beaucoup trop faibles, parce que l'air n'est pas complètement éliminé.

Voici le procédé qu'il recommande pour la soie :

« Une échevette du textile essayé est coupée en tronçons n'ayant pas plus de 1 millimètre de long, et cette poussière est mise en suspension sous forme d'un léger nuage, dans une solution étendue de borotungstate de cadmium (la densité de cette solution doit être voisine de celle que l'on cherche).

« On place le tout dans le vide, on agite, on laisse rentrer l'air, et on recommence successivement cette opération pendant plusieurs heures. Quand les fibrilles sont complètement pénétrées de liquide, on ajoute de la solution concentrée de borotungstate de cadmium ou de l'eau, goutte à goutte, jusqu'à ce que les fibres flottent entre deux eaux. On laisse alors reposer, on corrige s'il y a lieu la densité du liquide avec du borotungstate ou de l'eau, et on laisse reposer à nouveau. Quand le nuage a conservé la même densité partout pendant plusieurs heures, on filtre à l'abri de

l'évaporation et on prend la densité du liquide par la méthode du flacon, densité évidemment égale à celle du textile. »

On obtient ainsi pour la soie grège 1,66, pour la soie cuite 1,43 environ. P. A.

Sur quelques nouveaux composés de l'acide daturique ; E. GERARD [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 8-14]. — L'auteur a précédemment décrit [*Journ. Pharm. Chim.*, (5) t. **22**, p. 249] la préparation et les propriétés de l'*acide daturique* $C^{17}H^{34}O^2$.

Le *daturate neutre de potassium* $C^{17}H^{33}O^2K$ est soluble dans une petite quantité d'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement sous la forme d'une masse gélatineuse, dans laquelle se forment à la longue des grains cristallins.

Le *set acide de potassium* $C^{17}H^{33}O^2K.C^{17}H^{34}O^2$ cristallise en lamelles incolores, très légères, insolubles dans l'eau : l'éther lui enlève de l'acide daturique et le convertit en sel neutre.

Le *daturate neutre de sodium* $C^{17}H^{33}O^2Na$ se dépose de sa solution alcoolique bouillante en une gelée qui cristallise au bout de quelques jours en mamelons transparents ; le chlorure de sodium le précipite de sa solution aqueuse.

Le *daturate acide de sodium* $C^{17}H^{33}O^2Na.C^{17}H^{34}O^2$ forme des lames translucides très légères, solubles dans l'alcool bouillant.

Le *daturate de cuivre* $(C^{17}H^{33}O^2)^2Cu$ cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles très fines, que la dessiccation transforme en une poudre cristalline, granuleuse, d'un bleu verdâtre.

Le *daturate neutre de plomb* $(C^{17}H^{33}O^2)^2Pb$ est une poudre blanche, amorphe, très lourde, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible sans décomposition à 104-105°.

Le *daturate d'argent* $C^{17}H^{33}O^2Ag$ cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles microscopiques formant des agglomérations sphériques, transparentes, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles à chaud dans l'ammoniaque.

Daturone $(C^{16}H^{33})^2CO$. — Obtenue par la distillation d'un mélange d'acide daturique et de chaux éteinte, cette acétone cristallise dans l'alcool bouillant en grandes lames incolores, fusibles à 75,5-76°, insolubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le benzène et le chloroforme : la daturone ne se combine pas au bisulfite de sodium.

Acide bromodaturique $C^{17}H^{33}BrO^2$. — On le prépare en chauffant l'acide daturique à 130-140° avec du brome et de l'eau. On purifie le produit par dissolution dans l'alcool bouillant; l'acide

daturique non attaqué cristallise par refroidissement, tandis que le dérivé bromé reste en solution. En évaporant ses eaux-mères à froid, on obtient l'acide bromé sous la forme d'une masse butyreuse brune, non cristalline, fusible à 35-38°, insoluble dans l'eau, très soluble à froid dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Le *bromodaturate de sodium* est un produit visqueux, jaune-brun, incristallisable. AD. F.

Action de l'acide benzoïque sur l'essence de térébenthine ; G. BOUCHARDAT et **J. LAFONT** [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 5-8]. — L'acide benzoïque se combine avec l'essence de térébenthine, lentement à froid, rapidement à 150°. On isole les composés formés dans cette réaction en lavant le produit brut avec une lessive alcaline, et en la soumettant ensuite à la distillation fractionnée, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide On isole ainsi :

1° Un *camphène* solide; bouillant à 157° ; $[\alpha]_D = -3°\ 30'$ (10 0/0 de l'essence);

2° Un *terpilène* liquide, bouillant à 175-180° ; $[\alpha]_D = -3°$ à $-4°30'$ (33 0/0 de l'essence).

3° Des traces de produits oxygénés ;

4° Un mélange d'éthers benzoïques du *camphénol* et de *l'isocamphénol*, passant dans le vide vers 190°.

Il reste comme résidu un mélange peu abondant de polyterpènes, et principalement de colophène.

En saponifiant par la potasse alcoolique le mélange des éthers benzoïques mentionné plus haut et en soumettant à de nombreuses rectifications le produit de cette saponification, on parvient à isoler le camphénol de l'isocamphénol.

Le *camphénol* $C^{10}H^{18}O$ est solide, fusible à 193° et distille à 212° ; $[\alpha]_D = -32°10'$ à $-32°20'$. Le camphre qui en dérive est lévogyre ($[\alpha]_D = -38°$ à $38°10'$) et paraît identique avec le camphre de matricaire.

L'*isocamphénol* $C^{10}H^{18}O$ fond à 47° et bout à 198-199° $[\alpha]_D = +10°40'$ Le perchlorure de phosphore le convertit en un chlorure incristallisable, presque inactif et bouillant à 100-105° sous une pression de 4 centimètres. L'acide nitrique le transforme en un corps liquide, à odeur camphrée, cristallisant à — 60° en lamelles fusibles à — 20° et constituant un *isocamphre*, voisin par ses propriétés de la *fenolone* de Wallach. AD. F.

Etude sur l'absorption du brome par différents corps; G. FLEURY [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 106-109). — La quantité de brome absorbée par les substances organiques peut servir à constater leur degré de pureté. Pour que cette méthode soit applicable, il faut, après avoir fait agir le brome en excès, doser à la fois le brome resté libre et l'acide bromhydrique produit. A cet effet, l'auteur recommande le procédé suivant :

On fait une solution de brome dans le sulfure de carbone, à 12 grammes par litre, et on le titre à l'aide de l'hyposulfite de soude en présence de l'iodure de potassium. La substance à examiner est elle-même dissoute dans 5 ou 10 centimètres cubes de sulfure de carbone, puis additionnée d'un excès de solution de brome, dans un flacon bouché à l'émeri, qu'on abandonne à l'obscurité pendant une heure. On agite alors le produit avec une solution étendue de bisulfite de sodium ajoutée peu à peu : le brome en excès est ainsi transformé en acide bromhydrique. On décante la solution aqueuse à l'aide d'un entonnoir à robinet et on la traite par une pincée de dichromate de potassium ; on détruit ainsi l'excès d'acide sulfureux ; on n'a plus qu'à neutraliser par la potasse pure et à doser le bromure de potassium à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent, par les procédés usuels. AD. F.

Analyse d'un liquide de kyste chyleux; JARDIN [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 247]. — L'auteur a été chargé de l'analyse d'un kyste, considéré comme étant d'origine chyleuse et présentant les propriétés suivantes. Ce kyste, de la grosseur de la tête d'un fœtus à terme, renfermait 600 centimètres cubes d'un liquide blanc et opaque ayant l'aspect de la crème. Ce liquide était alcalin et n'a donné spontanément aucun coagulum, même après plusieurs jours ; chauffé, il se prenait en masse.

Sa densité était 1,008 : il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Eau	805
Matières fixes à 110°	195
	1000

Les matières fixes renfermaient :

Albuminoïdes	42.00
Graisses	139.80
Sels minéraux	12.50
	191.30

Les sels minéraux renfermaient principalement des chlorures et des phosphites. AD. F.

ERRATA

(Tome 7)

Sur la fixation de l'azote atmosphérique par le sol et les végétaux ;
par **MM. A. GAUTIER** et **R. DROUIN.**

Page 96, ligne 17. — *Au lieu de :* fixation, *lire :* non-fixation.

— ligne 28. — *Au lieu de :* l'épuisement, *lire :* l'enrichissement.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 13 MAI 1892.

Présidence de M. A. LEBEL.

M. MAQUENNE communique les résultats de ses recherches relatives à la constitution de l'heptine, dérivé de la perséite ou de la colophane. Cet hydrocarbure fonctionne dans toutes ses réactions comme divalent; la mesure de son indice de réfraction montre qu'il renferme une seule liaison double; enfin, traité par l'acide sulfurique, il se transforme pour une part importante en un autre produit C^7H^{14}, déjà signalé par M. Renard, et que l'auteur a reconnu être identique à l'hexahydrure de toluène. L'heptine constitue donc bien un tétrahydrure de toluène, dont les propriétés sont très voisines de celles des terpènes et dont l'hydrate $C^7H^{14}O^2$ doit être considéré comme un homologue inférieur de la terpine.

La coloration verte que donne l'hexahydrure de toluène quand on le traite par le brome et le chlorure d'aluminium, puis par l'alcool, paraît être un caractère assez général dans la série des hydrures aromatiques.

M. MAGNA donne connaissance d'un essai de stéréochimie ayant pour but de représenter par des figures dans l'espace la constitution moléculaire des composés chimiques. Il envisage les atomes comme formés par la réunion, suivant certaines conditions, de sous-atomes possédant chacun un nombre de valences égal à n et en ayant échangé $n - 1$ avec les sous-atomes voisins.

MM. LACHAUD et LEPIERRE, en traitant soit le fer métallique soit le sulfate ferreux hydraté par le bisulfate d'ammoniaque ont obtenu, suivant la température de la réaction, un certain nombre de sels doubles cristallisés. Le sulfate $(SO^4)^3Fe^2.SO^4Fe.4SO^4(AzH^4)^2.3H^2O$ cristallise en aiguilles blanches, ainsi que le sulfate

$$(SO^4)^3Fe^2.3SO^4(AzH^4)^2.$$

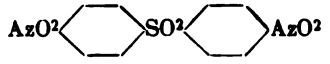
Le sulfate $(SO^4)^3Fe^2.SO^4(AzH^4)^2$ forme des lamelles hexagonales

blanches ; enfin le sulfate ferrique $(SO^4)^3Fe^2$ se produit dans la même réaction en lamelles jaunâtres.

MM. Béhal et Desgrès ont étudié l'action de l'acide acétique en tubes scellés à 280° sur les carbures acétyléniques vrais et substitués. Dans les deux cas, ils ont obtenu des acétones par l'action de l'eau à froid sur les produits immédiats de la réaction qui n'ont pu être isolés.

En faisant agir l'œnanthylène chloré sur l'acétate d'argent en présence d'acide acétique, on obtient, par l'action consécutive de l'eau, l'aldéhyde correspondante. Cette expérience conduit à penser qu'une molécule d'acide acétique se fixe transitoirement sur les carbures acétyléniques en donnant les éthers des alcools non saturés correspondants. Ces éthers instables, sous l'influence de l'eau, sont saponifiés en donnant l'alcool non saturé qui se transforme immédiatement en aldéhyde ou acétone.

M. Lauth, par réduction de la dinitrophénylsulfone



a obtenu la p.-diamidophénylsulfone. Cette base donne naissance à des composés azoïques, qui sont des matières colorantes rouges ou orangées, ne teignant pas directement le coton non mordancé.

M. Friedel présente une note de M. Lepercq sur la formation des acides bromés par l'action du brome et du soufre sur les acides de la série grasse. Les azotites alcalins réagissent sur ces composés.

SÉANCE DU 27 MAI 1892.

Présidence de M. Lebel.

Sont proposés pour devenir membres non résidants de la Société chimique :

M. E. Cointreau, juge au Tribunal de commerce d'Angers, présenté par MM. Lebel et Bouveault.

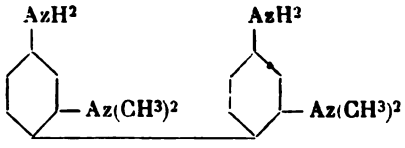
M. George Tite, Ware, Hertz (Angleterre), présenté par MM. Rousseau et de Clermont.

M. Jean Tilly, présenté par MM. Étard et Hanriot.

M. Pivot, pharmacien à la Tour-du-Pin (Isère), présenté par MM. Cazeneuve et Hanriot.

M. Lauth expose à la Société un travail de M. Scheurer-Kestner sur le pouvoir calorifique de la houille. M. Scheurer-Kestner a recommencé, avec la bombe Berthelot, les expériences qu'il avait effectuées avec le calorimètre de Favre et Silbermann ; il a trouvé quelques rares divergences. Néanmoins, il peut conclure de ce nouveau travail, comme du premier, que tous les procédés d'évaluation du pouvoir calorifique, basés sur la composition centésimale de la houille, sont défectueux. La formule de Dulong conduit à des divergences, avec le procédé de mesure direct, qui peuvent atteindre 12 0/0 ; l'essai de Berthier conduit à des erreurs plus graves encore.

M. Lauth rend ensuite compte des recherches qu'il a faites pour obtenir la tétraméthylmétadiamidobenzidine



différente de la base obtenue naguère par MM. Michler et Pattinson et qui est une orthodiamine. Il a réussi, en réduisant par la soude et le zinc la m.-nitrodiméthylaniline, à préparer la m.-azodiméthylaniline et ensuite la base cherchée.

M. Béhal communique, au nom de M. Auger et au sien, la suite des recherches qu'ils ont commencées sur les produits de l'action du chlorure de malonyle et de ses homologues sur les hydrocarbures benzéniques en présence du chlorure d'aluminium.

Tandis que les chlorures de malonyle substitués réagissent molécule à molécule en donnant des hydronaphtoquinones, le chlorure de malonyle lui-même réagit sur 2 molécules d'hydrocarbure en fournissant des dicétones du type R-CO-CH²-CO-R.

Ces dicétones sont symétriques, car leur dédoublement par les alcalis à haute température donne seulement une acétone et un acide. Dans tous les cas où elle est possible, la substitution se fait en para.

Ces dicétones réagissent sur le chlorure ferrique en fournissant des sels ferriques cristallisés de couleur rouge brique.

M. Matignon rappelle que M. Berthelot a établi que la substitution d'un radical alcoolique dans un composé provoquait une augmentation de la chaleur de combustion à peu près constante pour un même radical. M. Matignon complète cet énoncé en montrant

que la loi est exacte si le radical substitué se trouve toujours en rapport avec un atome de carbone, ou toujours avec un atome d'azote; mais que la substitution, par un radical quelconque, d'un atome d'hydrogène lié à un atome d'azote produit un composé dont la chaleur de combustion est supérieure d'environ 9 calories à celle du composé dans lequel le même radical remplacerait un atome d'hydrogène relié avec un atome de carbone.

M. Matignon montre l'usage que l'on peut faire de cette loi pour élucider la constitution des corps et en montre une application intéressante à l'acide diméthylbarbiturique.

M. Friedel fait à la Société l'historique de la formation et du fonctionnement de la commission internationale de nomenclature et de la sous-commission parisienne. Il expose rapidement le résultat des travaux de la commission internationale, qui s'est réunie à Genève pendant les vacances de Pâques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 68. — Sur de nouveaux sels de fer; par MM. Marcel LACHAUD et Ch. LEPIERRE.

Le sulfate d'ammonium fondu nous ayant paru, après quelques essais, un bon agent minéralisateur, nous avons soumis à son action un grand nombre de corps minéraux et organiques. Nous décrirons aujourd'hui les résultats obtenus avec le sulfate ferreux. A la température où se font nos réactions, le sulfate d'ammonium étant transformé en grande partie en sulfate acide, pour économiser du temps, nous avons toujours employé ce sel comme point de départ. Voici notre manière générale d'opérer :

On fond 1 molécule Am^2SO^4 et 1 molécule H^2SO^4 jusqu'à fusion tranquille (point de fusion 121°). On projette dans le liquide un cinquième environ de sulfate ferreux ou de sulfate ferroso-ammonique secs ou mieux hydratés ; dans ce dernier cas, les cristaux obtenus sont plus beaux ; on chauffe lentement pour chasser la plus grande partie de l'eau et l'on continue le chauffage plus ou moins, suivant les cas, en suivant constamment la marche au microscope.

Dans ces conditions, il se forme successivement plusieurs sels tous cristallisés ; ces produits sont pour la plupart insolubles dans

l'eau froide, qui les attaque cependant peu à peu ; l'eau chaude a une action plus rapide. Pour séparer certains de ces corps de l'excès du sulfate d'ammonium, l'eau seule ne donnerait donc que de mauvais résultats, car, étant donnée la dureté de la masse refroidie, l'action du dissolvant ne peut qu'être lente ; de plus, la pulvérisation est pratiquement impossible, parce que le sulfate acide d'ammonium est hygrométrique ; mais comme celui-ci est soluble dans l'alcool chaud et que les corps obtenus y sont au contraire insolubles, voici la marche que nous avons suivie :

Couler la masse en plaques, laisser refroidir, concasser grossièrement ; faire bouillir au réfrigérant ascendant avec son poids d'alcool à 65-70° G. L. ; la masse se désagrège ; décanter l'alcool chaud qui a dissous le sulfate acide (et qui le laisse déposer en jolies lamelles) ; répéter le traitement alcoolique s'il le faut ; turbiner ou filtrer rapidement le produit restant pour en séparer l'alcool qui l'imprègne ; laver à l'alcool à 90°. Laisser sécher.

Voici maintenant les corps obtenus :

1° $(SO^4)^3Fe^2.SO^4Fe.4Am^2SO^4.3H^2O$. — Ce sel ferroso-ferrique se forme en chauffant le sulfate d'ammonium avec l'acide sulfurique, de manière que la quantité de ce dernier soit insuffisante pour transformer complètement en SO^4AmH, c'est-à-dire que le bain doit renfermer un excès de sulfate d'ammonium ; par exemple 1850 grammes SO^4Am^2, 1000 grammes H^2SO^4 et 600 grammes sulfate ferreux ; on chauffe jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'anhydride sulfureux (275°) ; dans ces conditions, il se forme des aiguilles incolores prismatiques qui, après traitement à l'alcool, séchage à 110°, renferment encore $3H^2O$. Elles sont insolubles dans l'alcool ; densité 2,02 à 10° ; elles se dissolvent peu à peu dans l'eau froide ; l'eau bouillante les transforme en sel basique facilement soluble dans les acides ; la solution aqueuse faite à froid ou à chaud réduit le permanganate (nous nous sommes assurés de l'absence des sulfites) et donnent les caractères des sels ferreux et ferriques. Voici les analyses (1) :

				Calculé.
Fe...	Minimum.....	5.13	»	5.00
	Maximum	9.53	»	9.81
	Total....	14.66	14.77	14.81
AzH^3.....		12.82	12.92	12.70
SO^3.....		61.67	68.20	67.72
H^2O.....		4.55	4.81	4.76

(1) L'eau a été dosée par combustion avec CuO en déduisant l'hydrogène provenant de l'ammonium.

Chauffées, ces aiguilles donnent successivement le sulfate ferrique, puis l'oxyde ferrique amorphes.

2° $(SO^4)^3Fe^2.3Am^2SO^4$. — En continuant à chauffer les aiguilles précédentes au sein du sulfate, elles se transforment en un sel double répondant à la formule indiquée; cependant, comme la transition est difficile à saisir, voici comment nous opérons pour l'avoir pur :

On chauffe 880 grammes de sulfate acide et 250 grammes de sulfate ferroso-ammonique hydraté; après le départ de l'eau, il se forme des hexagones blancs, décrits plus bas, puis il se dégage de l'anhydride sulfureux, et les hexagones disparaissent peu à peu complètement, remplacés par des aiguilles prismatiques; en continuant le chauffage, des vapeurs se forment et les hexagones réapparaissent; si on s'arrête après la disparition des premiers hexagones, en suivant la marche de la réaction au microscope, on obtient facilement le sel double en aiguilles.

Ce produit ne réduit pas le permanganate; sa densité est de 2,31 à 14°. Voici les analyses :

				Calculé.
Fe.....	13.72	13.72	13.91	14.07
AzH^3.....	13.86	14.04	»	13.56
SO^3.....	72.22	»	»	72.36

Ce sel est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; l'eau chaude le dissout et le transforme en un sel basique; il est jaune à chaud et blanc à froid. Calciné, il donne du sulfate ferrique, puis de l'oxyde ferrique, tous deux amorphes.

3° $(SO^4)^3Fe^2.SO^4Am^2$. — Ce sel double cristallisé en hexagones s'est constamment produit dans nos opérations : 1° par action prolongée de SO^4AmH sur le sulfate ferreux ou ferroso-ammonique; 2° par chauffage, au sein du sulfate, des deux sels ci-dessus décrits. Densité, 2,45 à 14°; jaune à chaud, blanc rosé à froid; l'eau froide l'attaque lentement en rongeant les angles des cristaux.

L'analyse a donné :

			Calculé.
Fe.....	20.86	20.95	21.05
AzH^3.....	6.66	»	6.76
SO^4.....	72.28	»	72.18

Calciné à l'air, il donne le sulfate ferrique, puis l'oxyde ferrique, tous deux cristallisés en hexagones. La solution aqueuse donne, par évaporation, l'alun ferrico-ammonique.

4° $(SO^4)^3Fe^2$. — C'est le sulfate ferrique cristallisé et anhydre; il se forme en continuant à chauffer au sein du sulfate d'ammonium

l'un quelconque des sulfates précédents ; on arrive au dernier sel décrit, qui, perdant la dernière molécule d'Am^2SO^4, donne le sulfate ferrique. Ce sont des lamelles hexagonales, jaunes à chaud et à froid, de densité 3,05 à 14°, peu à peu solubles dans l'eau froide et hygrométriques.

L'analyse a donné :

			Calculé.
Fe.....	28.00	27.92	28.00
SO^4.....	72.12	»	72.00

5° Fe^2O^3. — L'oxyde ferrique obtenu par calcination des deux sels précédents est cristallisé en lamelles hexagonales quand les produits d'origine sont cristallins ; une calcination trop prolongée fait perdre de la netteté aux côtés des hexagones ; sa densité est de 4,95 à 14°.

C'est le dernier terme de cette série de transformations où nous voyons 1 molécule de sulfate d'ammonium, puis 3 molécules d'anhydride sulfurique disparaître par le chauffage, sans que pour cela la forme cristalline change ; ceci rappelle en quelque sorte la stabilité du noyau benzénique, dont les chaînes latérales peuvent disparaître sans que l'édifice principal perde ses propriétés fondamentales de chaîne fermée. Nous ferons remarquer que les densités croissent sans interruption à mesure que l'on se rapproche de Fe^2O^3.

Nous poursuivons l'étude de l'action générale du sulfate d'ammonium fondu, et nous publierons sous peu d'autres résultats.

N° 69. — De l'action des azotites alcalins sur les éthers des acides gras monobromés ; par **M. G. LEPERCQ.**

M. Steiner a montré qu'un mélange de monochloracétate d'éthyle et d'azotite de potassium dégage, sous l'influence d'une douce chaleur, de l'azote, du bioxyde d'azote et de l'acide carbonique, tandis qu'il se forme de l'éthyloxalate de potassium. J'espère bientôt montrer que ce sel n'est pas le produit unique de la réaction et qu'il se forme en outre un corps azoté. L'action des éthers des autres acides bromés ou chlorés de la série grasse ne paraît pas avoir encore été étudiée.

J'ai d'abord cherché à préparer rapidement l'α-bromopropionate d'éthyle ; pour cela je chauffe doucement au réfrigérant à reflux 125 grammes d'acide propionique, 310 grammes de brome (théorie 266) et 2^{gr},5 de soufre lavé. L'acide bromhydrique se dégage de suite, et après deux heures environ la réaction est terminée : on verse le produit noirâtre dans un grand ballon et on recom-

mence la bromuration jusqu'à ce qu'on ait employé 500 grammes d'acide propionique ; chaque opération partielle donne 250 à 260 grammes d'acide bromé brut, soit 1026 grammes pour les quatre, tandis que le rendement théorique serait de 1033.

A l'acide bromé brut on ajoute une fois et demie la quantité théorique d'alcool absolu (462 gr.) et 5 0/0 du tout d'acide sulfurique (76 gr.) ; on chauffe deux heures au réfrigérant à reflux ; par refroidissement, la masse se sépare en deux couches, l'eau éliminée se rassemblant à la surface. On verse dans une grande masse d'eau, puis, après deux heures de contact, on décante la couche inférieure à peine noirâtre et on rectifie : on en retire 765 grammes de bromopropionate d'éthyle passant vers 153-160, soit les deux tiers de la théorie.

Le même procédé s'applique, avec le même rendement, à l'éther α-bromobutyrique, à la condition d'employer un acide butyrique aussi pur que possible; les éthers dérivés de l'acide acétique, de l'acide isobutyrique, de l'acide isovalérique, peuvent être obtenus de même : à mesure qu'on s'élève dans la série, l'attaque par le brome devient moins rapide et les produits noirs plus abondants.

M. Genvresse [*Bull.* (3), t. 7, p. 209] vient d'indiquer pour les acides acétique, propionique, butyrique normal, des résultats analogues : qu'il me soit permis d'affirmer que j'emploie depuis deux ans déjà le soufre comme agent de bromuration. Cette action du soufre n'est pas du reste générale : le chloroforme ne s'attaque point dans ces conditions et l'on ne peut ainsi préparer le chlorobromure de carbone suivant la réaction

$$CHCl^3 + Br^2 = HBr + CCl^3Br.$$

En revanche les chlorobromures de carbone prennent naissance par action du méthane perchloré sur le bromure d'éthyle en présence du chlorure d'aluminium

$$CCl^4 + C^2H^5Br + (Al^2Cl^6) = C^2H^5Cl + CCl^3Br,$$

de même que :

$$CHCl^3 + C^2H^5Br + (Al^2Cl^6) = C^2H^5Cl + CHCl^2Br,$$

tous les dérivés chlorobromés prennent évidemment naissance simultanément : je me réserve du reste de revenir plus tard sur ce mode de préparation des produits chlorobromés, que j'indique simplement pour prendre date.

L'éther bromopropionique est additionné de son poids d'alcool absolu et chauffé au bain-marie à reflux avec du nitrite de sodium (2 mol. pour 1 d'éther); il se dégage presque aussitôt un gaz

combustible avec flamme verdâtre et nettement pourprée sur les bords : en outre de la vapeur d'acide cyanhydrique, il renferme 40 à 45 0/0 d'azote, 50 à 55 0/0 d'acide carbonique et un peu de bioxyde d'azote; la proportion de celui-ci augmente vers la fin de l'opération.

Le liquide jaunit bientôt: après deux ou trois heures, il est jaune d'or, puis la teinte fonce de plus en plus et quand le dégagement gazeux est devenu presque nul, le produit est devenu rouge-sang; on filtre alors pour séparer la masse saline, on élimine une partie de l'alcool en chauffant au bain-marie sous pression réduite et on verse le résidu dans l'eau ; il se sépare un liquide rouge, un peu plus dense que l'eau, d'odeur aromatique éthérée agréable et très tenace ; l'eau de lavage se teinte en jaune et, par évaporation spontanée, il s'en sépare bientôt de belles aiguilles, très légères, brillantes, parfois très longues, associées en croix ou en véritables houppes ; lavées et essorées, elles deviennent d'un blanc éclatant et constituent alors une masse soyeuse semblable à de l'amiante : elles renferment de l'azote, mais leur étude est encore trop peu avancée pour que je puisse donner leur formule.

Le liquide rouge, séparé par l'action de l'eau, est saturé de ce produit au point de donner des cristaux par les froids de l'hiver : on arrive à l'en purifier par lavage prolongé à l'eau alcoolisée. Ce liquide paraît le produit principal de la réaction; il est indistillable même dans le vide, et on ne peut non plus l'entraîner par la vapeur d'eau. L'azote entre aussi dans sa composition, mais sa formule n'a pu être encore définitivement établie, à cause de la difficulté de séparer les dernières traces d'éther bromé. Je me propose de continuer l'étude de ces corps, la présente note n'ayant d'autre but que de prendre date.

L'éther α-bromobutyrique réagit de même sur le nitrite de sodium, et l'opération semble calquée sur la précédente : on obtient de même un liquide rouge, azoté, non distillable, d'odeur pénétrante assez agréable, mais il ne paraît pas se former de produit cristallisé analogue à celui que donne l'éther bromopropionique. Les éthers de l'acide isobutyrique et isovalérique semblent se comporter autrement que les précédents.

N° 70. — Sur la diamidosulfobenzide et quelques-uns de ses dérivés; par M. Ch. LAUTH.

La diamidosulfobenzide $SO^2<^{C^6H^4AzH^2}_{C^6H^4AzH^2}$ est préparée facilement par le procédé suivant : on dissout la sulfobenzide dans trois fois

son poids d'acide nitrique à 48°, mélangé de cinq fois son poids d'acide sulfurique ; la masse s'échauffe assez fortement ; on maintient la température pendant une demi-heure. Par refroidissement, le tout se prend en cristaux qui, après élimination des acides et lavage à l'alcool, représentent la dinitrosulfobenzide, fusible à 197°.

On réduit ce corps en le chauffant avec une fois et demie son poids d'étain et trois fois son poids d'acide chlorhydrique ; la réduction terminée, on élimine l'étain par H^2S et, après concentration des liqueurs au bain-marie, on précipite la base par de l'ammoniaque ; une ou deux cristallisations dans l'alcool ou la benzine la fournissent absolument pure.

Ce sont des prismes rhomboïdaux fondant à 165-170°, solubles à chaud dans l'eau, l'alcool, la benzine, d'où ils se séparent par refroidissement.

La diamidosulfobenzide n'est pas attaquée par le zinc et l'acide sulfurique ; les essais faits dans cette voie pour obtenir ainsi le paramidothiophénol $SH-C^6H^4-AzH^2$, et ensuite la thio- ou la dithioaniline n'ont pas abouti, même si l'on opère à chaud.

Elle donne très facilement des dérivés diazoïques par l'action du nitrite en présence d'acide chlorhydrique, et ces dérivés, traités par les réactifs usuels, ont fourni de belles matières colorantes.

Je citerai notamment les couleurs : orangées, obtenues avec le β-sulfo-β-naphtol, le α-sulfo-β-naphtol, et le disulfo-β-naphtol ; écarlates, avec le α-sulfo-α-naphtol et le α-naphtol disulfoné ; brunes, avec la métaphénylène- et la métacrésylène- diamine, ainsi qu'avec les acides naphtioniques.

On obtient d'autres matières colorantes analogues en diazotant et copulant successivement les deux branches avec des réactifs différents.

Enfin on obtient des couleurs tétrazoïques, variant du brun au violet, en diazotant soit l'une des deux branches, soit les deux branches, copulant avec de la α-naphtylamine, puis diazotant à nouveau soit un AzH^2, soit les deux AzH^2, et copulant avec le disulfo-β-naphtol.

Les diverses matières colorantes que je viens de signaler ne paraissent pas, malgré leur beauté, devoir présenter d'avantages sérieux sur les produits déjà connus ; contrairement à ce qu'on pouvait espérer, elles n'ont que peu d'affinités pour le coton.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 71. — Sur le dosage volumétrique de l'acide urique dans l'urine, d'après le procédé de Haycraft-Herrmann ; par M. E. DEROIDE.

J'ai montré que le procédé de Haycraft-Herrmann, fondé sur le dosage volumétrique de l'argent contenu dans le précipité d'urate argentique, donne des résultats dépassant de 6,7 à 35 0/0 ceux que fournit le procédé pondéral de Salkowski-Ludwig. Cet écart doit être attribué non pas, comme le veut M. Salkowski, à la composition variable de l'urate d'argent précipité, mais à l'entraînement de corps du groupe xanthique, dont les combinaisons argentiques, insolubles en milieu ammoniacal, viennent s'ajouter à l'urate d'argent. C'est ce que j'ai établi par un examen attentif des résultats que fournissent les deux procédés [E. Deroide, *Contribution à l'étude des procédés de dosage de l'acide urique* (Thèse de Lille, 1891)], mais on peut donner de ce fait une démonstration directe. Il suffit pour cela de dissoudre dans divers échantillons d'urine des quantités connues d'acide urique pur, et de doser ce corps par les deux procédés de Salkowski-Ludwig et de Haycraft-Herrmann dans l'urine primitive et, dans l'urine ainsi renforcée. Si la composition du précipité d'urate d'argent est constante, on doit retrouver, par différence, les quantités d'acide urique ajoutées à l'urine, et l'écart entre les deux procédés doit s'annuler en ce qui concerne ces résultats par différence. L'expérience a pleinement vérifié cette prévision, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

NUMÉROS d'ordre.	POIDS d'acide urique ajouté à 100 centimètres cubes d'urine.	POIDS D'ACIDE URIQUE retrouvé par différence d'après :	
		Salkowski-Ludwig.	Haycraft-Herrmann.
	gr	gr	gr
1	0,0280	0,0280	0,0283
2	0,0219	»	0,0221
3	0,0332	»	0,0319
4	0,0306	0,0305	0,0325
5	0,0221	0,0222	0,0220

La combinaison d'acide urique et d'argent a donc une composition constante, et si l'on parvenait à éliminer, par une précipitation préalable, les corps xantiques dont il a été question plus haut, le procédé de dosage de Haycraft-Herrmann, qui est d'une exécution si commode et si rapide, deviendrait évidemment préférable à tous

les autres. J'ai déjà fait quelques tentatives dans cette direction ; mais je voudrais faire remarquer ici que, même sous sa forme actuelle, ce procédé reste pourtant susceptible de deux applications intéressantes.

D'abord il fournit des renseignements précieux sur les variations d'un groupe de matériaux azotés de l'urine (acide urique, corps xanthiques, etc.) ayant à peu près la même signification physiologique. Il constitue, en outre, un moyen clinique commode pour étudier la manière dont les urines pathologiques se comportent vis-à-vis du *filtre à acide urique*. On sait que M. Pfeiffer a montré que si l'on fait passer de l'urine sur un filtre contenant de l'acide urique pur, on constate que certaines urines s'enrichissent, tandis que d'autres s'appauvrissent en acide urique. M. Salkowski déclare, d'autre part, qu'en clinique il importe moins de connaître la quantité absolue d'acide urique contenue dans une urine, que la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'urine laisse déposer son acide urique, et qu'il conviendrait d'examiner si l'épreuve du filtre à acide urique ne doit pas remplacer, en clinique, la détermination des quantités absolues d'acide urique contenues dans l'urine. Or, le tableau ci-dessus démontre que le procédé de Haycraft-Herrmann serait ici un moyen d'étude aussi exact que commode. Je me propose d'utiliser ce procédé pour contrôler, au point de vue clinique, les constatations de M. Pfeiffer.

N° 72. — Nouvelle préparation des acides gras bromés ; par M. P. GENVRESSE.

Ayant eu besoin d'une grande quantité d'acide acétique bibromé pour obtenir de l'acide glyoxylique, et ne voulant point, autant que possible, chauffer du brome et de l'acide acétique en tubes scellés, j'ai dû chercher un procédé plus commode de préparation.

MM. Auger et Béhal avaient, au laboratoire de M. Friedel, obtenu l'acide monochloracétique, en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de soufre et d'acide acétique en ébullition. Ces deux savants ne disent point dans leur Mémoire (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. 8, page 144) que ce procédé leur ait donné de l'acide dichloracétique ; il est vrai qu'ils n'avaient en vue que la préparation de l'acide monochloracétique.

Je me suis demandé si je ne pourrais pas obtenir par ce procédé de l'acide bibromacétique ; il se formerait d'abord de l'acide monobromacétique et ensuite de l'acide acétique dibromé ; le résultat a confirmé mes prévisions, et je me suis assuré que le brome réagit

également sur les acides propionique et butyrique en présence du soufre.

Préparation de l'acide acétique monobromé. — J'introduis dans un ballon de l'acide acétique et du soufre, 100 parties d'acide pour 5 de soufre et j'adapte à l'appareil un réfrigérant ascendant. Le tube par lequel se dégagera l'acide bromhydrique doit être large, sinon il se boucherait à cause de l'acide monobromacétique entraîné et qui cristalliserait sous l'influence de l'eau froide circulant dans le réfrigérant. Pour éviter sûrement que le tube ne se bouchât, j'y introduisais une baguette de verre que je remuais de temps en temps.

Il faut laisser tomber le brome goutte à goutte par un entonnoir à brome lorsque l'acide acétique est en ébullition : de l'acide bromhydrique se dégage et le dérivé monobromé se forme.

Théoriquement, l'opération serait finie, lorsqu'une molécule de brome aurait été introduite dans le ballon pour une molécule d'acide employé; mais des vapeurs de brome sont entraînées par l'acide bromhydrique qui se dégage; aussi est-il bon d'employer un petit excès de brome, environ un dixième.

Lorsque tout le brome est ajouté, on distille; le thermomètre atteint très rapidement 207-208°, ce qui est la température d'ébullition de l'acide monobromacétique; le corps obtenu ne tarde pas à cristalliser; il fond à 60°; c'est bien la température de fusion de l'acide acétique monobromé. Le rendement est à peu près théorique; dans une opération, je suis parti de 300 grammes d'acide acétique cristallisable et j'ai obtenu 655 grammes d'acide acétique momobromé au lieu de 700 grammes qu'exigerait la théorie. Il se présente sous la forme de très beaux cristaux incolores.

Préparation de l'acide acétique dibromé. — Si l'on veut obtenir de l'acide acétique dibromé, on doit continuer à ajouter du brome, en poids égal à celui déjà employé, toujours goutte à goutte; il suffit pour que l'opération marche, que l'acide monobromacétique soit à une température d'environ 150°; on n'a plus à craindre que le tube par lequel se dégage l'acide bromhydrique ne se bouche, la température de fusion de l'acide dibromacétique étant 48°; il faudra encore ici ajouter un petit excès de brome, des vapeurs de brome étant toujours entraînées par l'acide bromhydrique qui se dégage.

Lorsque tout le brome est ajouté, on distille; le thermomètre ne tarde pas à monter jusqu'à 230°; on a alors de l'acide dibromacétique pur; il cristallise au bout de quelques heures et fond à 48°.

L'acide dibromacétique se décomposant en partie à sa tempéra-

ture d'ébullition, le rendement, quoique excellent, s'éloigne un peu de la théorie; dans une opération, j'ai obtenu 960 grammes d'acide dibromacétique au lieu de 1100 grammes, qui seraient la quantité théorique. Ici encore les cristaux sont très beaux.

Préparation de l'acide propionique monobromé α. — L'acide monobromopropionique α se prépare de la même manière que l'acide acétique monobromé; on n'a pas à craindre que le tube par lequel se dégage l'acide bromhydrique se bouche, l'acide monobromopropionique α fondant à la distillation, le thermomètre monte presque immédiatement à 205°, qui est la température d'ébullition de l'acide propionique monobromé α. Le rendement est à peu près théorique; étant parti de 50 grammes d'acide propionique, j'ai obtenu 95 grammes d'acide propionique bromé; la théorie exigerait 104 grammes.

Préparation de l'acide monobromobutyrique normal α. — En opérant avec l'acide butyrique normal, comme précédemment, j'ai obtenu son dérivé monobromé α.

La réaction a cependant marché moins bien; une assez grande quantité de brome a été entraînée par l'acide bromhydrique formé; j'ai opéré sur 50 grammes d'acide butyrique et sur 100 grammes de brome; à la distillation, il a d'abord passé de l'acide butyrique non attaqué, et ensuite un mélange d'acide butyrique et d'acide butyrique bromé; après deux autres distillations fractionnées, j'ai obtenu à peu près 50 grammes d'acide butyrique bromé au lieu de 99 qui correspondent au rendement théorique.

Je communique ces quelques observations, espérant qu'elles pourront être utiles aux savants qui auront besoin d'acides gras bromés.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 73. — Sur quelques propriétés des métaux alcalino-terreux; par M. L. MAQUENNE.

L'étude des métaux alcalino-terreux est encore aujourd'hui fort incomplète, et on peut dire que, en dehors de leur extrême oxydabilité, on ne connaît rien de leurs propriétés chimiques. Il est cependant facile de préparer leurs amalgames, au moins pour quelques-uns d'entre eux, et il est évident que, dans un grand nombre de réactions, on peut remplacer le métal proprement dit par son amalgame.

Pour obtenir celui-ci à l'état de pureté, le meilleur moyen consiste à décomposer par l'électrolyse, en présence de mercure, une solution concentrée de chlorure alcalino-terreux ; dans le cas

du baryum, l'expérience réussit particulièrement bien et dans l'espace de quelques heures, avec 8 éléments Bunsen, on peut recueillir 500 grammes d'amalgame solide, renfermant environ 15 grammes de métal fixe.

Ce produit, décrit déjà, cristallise en cubes ou en octaèdres réguliers et se conserve aussi bien que l'amalgame de sodium ; il ne décompose l'eau que lentement et ne paraît pas exercer d'actions réductrices nettes : il m'a été impossible, par exemple, de transformer le glucose en sorbite sous son influence, tandis qu'avec l'amalgame de sodium, cette réaction s'accomplit rapidement.

D'ailleurs, on sait que l'affinité du mercure pour le baryum est assez grande pour qu'on ne puisse séparer ces métaux par distillation dans l'hydrogène. J'ai pensé que peut-être on réussirait mieux en chauffant l'amalgame de baryum dans le vide, à des températures progressivement croissantes : j'ai pu ainsi obtenir très aisément un amalgame riche, à 25 0/0 environ de métal alcalino-terreux, qui, comme on le verra bientôt, se prête à tous les essais qu'on pourrait tenter sur le baryum lui-même.

Pour préparer ce produit, il suffit de distiller l'amalgame de baryum électrolytique, à 3 0/0, dans un tube de verre vert recourbé en W et communiquant avec la trompe à mercure ; à l'aide d'une simple lampe à alcool on détermine d'abord la fusion, puis l'ébullition de l'amalgame ; on chauffe jusqu'à ce que la masse se solidifie et n'abandonne plus de mercure à la température de ramollissement du tube. Dans ces conditions, le verre n'est pas attaqué et l'amalgame riche reste sous la forme d'une belle masse brillante, un peu caverneuse, dure, friable et très facile à détacher du tube qui la renferme.

Cet amalgame s'oxyde rapidement à l'air humide, avec élévation de température ; on ne peut le conserver que dans le vide ou dans un gaz inerte ; il décompose l'eau avec énergie, mais l'action se ralentit bientôt, grâce à la protection qu'exerce le mercure devenu libre à la surface sur le reste du produit.

Chauffé au rouge sombre, dans un tube à essai, avec une matière organique azotée quelconque, il donne naissance à un cyanure, exactement comme le potassium ; cette réaction tient évidemment à l'affinité que le baryum possède à la fois pour l'azote et pour le carbone.

Si, maintenant, on enferme cet amalgame dans une nacelle de fer ou de nickel (le platine est très rapidement attaqué par le baryum au rouge sombre) et qu'on chauffe au rouge vif, toujours dans le vide de la trompe à mercure, on le voit décrépiter, sans

fondre, et se résoudre en une poussière qui se répand dans toutes les parties de l'appareil ; il semble néanmoins qu'il se produise ainsi une séparation complète du mercure, car j'ai pu recueillir une petite quantité de cette poudre et constater que dans l'eau elle prend feu sans laisser de résidu insoluble apparent, mais on ne saurait fonder sur cette méthode une préparation pratique du baryum, d'autant moins que ce métal paraît être infusible à la plus haute température que le tube de porcelaine puisse supporter lorsque l'on y fait le vide. Ce résultat vient à l'appui des indications de Frey, qui n'a pas réussi à agglomérer le baryum, même à la température de fusion de la fonte de fer (*Liebig's Annalen*, t. **182**, p. 367).

Azoture de baryum Az^2Ba^6. — La propriété la plus curieuse du baryum est sans contredit son affinité pour l'azote, qui dépasse même celle bien connue du bore. Il est remarquable qu'elle n'ait pas été reconnue par les différents auteurs qui ont essayé d'isoler le baryum en distillant son amalgame dans une atmosphère inerte ; aussi est-ce par hasard que je fus conduit à l'observer, à la suite d'un essai où, le tube de porcelaine étant fissuré, il avait été impossible de maintenir le vide au rouge : le contenu de la nacelle était alors fortement oxydé et en outre dégageait de l'ammoniaque au contact de l'eau : la baryte était mélangée d'azoture de baryum.

En répétant l'expérience dans l'azote il m'a été alors facile d'obtenir cette dernière combinaison exempte de baryte.

Pour préparer l'azoture de baryum il suffit de chauffer l'amalgame à 25 0/0 dans un tube de porcelaine rempli d'azote pur : dès la température du rouge sombre on voit la plus grande partie du mercure distiller, puis le résidu entre en fusion et vient se réunir au fond de la nacelle ; on donne alors un coup de feu, jusqu'à l'orangé, pendant quelques minutes, de manière à chasser le reste du mercure, et on laisse refroidir : l'opération totale exige à peine une demi-heure ; elle est rendue particulièrement facile par l'emploi du four à gaz de MM. Leclerc et Forquignon.

Pendant la chauffe finale on voit, si l'on ménage un regard à l'extrémité du tube, s'élever de la nacelle des vapeurs lourdes, qui sont entraînées au dehors lorsqu'on active un peu le courant d'azote ; ces vapeurs colorent les flammes en vert, elles semblent indiquer une volatilisation sensible de l'azoture de baryum au rouge vif.

L'azoture de baryum ainsi obtenu forme une masse compacte, entièrement fondue et adhérente aux parois de la nacelle, qui d'ailleurs est toujours légèrement attaquée ; il présente une cou-

leur bronzée et quelquefois une texture nettement cristalline : on voit alors sur sa surface des aiguilles irisées qui se ternissent rapidement à l'air.

Très dur, il donne parfois sous la lime des étincelles brillantes.

L'eau le décompose avec dégagement de chaleur : il se forme de la baryte, de l'ammoniaque et une petite quantité d'hydrogène provenant de ce qu'il reste toujours, au fond de la nacelle, un peu d'amalgame de baryum non décomposé ; il se dépose enfin une poudre noire, qui est du fer ou du nickel très divisé, et quelques petits globules de mercure.

L'alcool paraît être sans action sur l'azoture de baryum.

Pour analyser ce produit on l'a traité (avec la nacelle qui le contenait) par un grand excès d'eau, dans un ballon muni d'un tube abducteur : le volume d'hydrogène dégagé a permis de connaître la proportion de baryum resté libre dans le mélange. On a ensuite dosé dans le liquide l'ammoniaque, le baryum total et le métal pulvérulent abandonné par la nacelle, à l'aide des méthodes ordinaires.

On a ainsi obtenu les résultats suivants :

	I (1).	II (2).	III (3).
Hydrogène (vol. réduit)...	95cc,2	63cc,3	59cc,3
Ba correspondant.....	0gr,5848	0gr,3889	0gr,3643
Ba total.....	1,5538	1,3447	1,2127
Ba de l'azoture.....	0,9690	0,9558	0,8484
Azote.....	0,0606	0,0566	0,0539
Fer.....	0,0731	0,0630	»
Nickel.....	»	»	0,1441

On voit qu'il n'existe aucun rapport fixe entre le volume de l'hydrogène dégagé et le poids du baryum total : cet hydrogène provient donc bien d'une portion de métal alcalino-terreux restée libre au milieu de l'azoture défini ; la composition de ce dernier pourra dès lors se déduire de la différence entre le baryum total et le baryum correspondant à l'hydrogène recueilli.

On arrive ainsi aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Az^2Ba^3.
Baryum.....	94.1	94.4	94.0	93.62
Azote.....	5.9	5.6	6.0	6.38

L'azoture de baryum présente donc la même composition que

(1) Produit nettement cristallisé.
(2) Produit non cristallisé.
(3) Produit cristallin.

l'azoture de magnésium Az^2Mg^3 ; sa décomposition par l'eau peut alors être représentée par l'équation

$$Az^2Ba^3 + 6H^2O = 3BaH^2O^2 + 2AzH^3.$$

La combinaison directe du baryum avec l'azote est évidemment en rapport avec la production synthétique du cyanure de baryum dans l'expérience bien connue de MM. Marguerite et Sourdeval : par suite il était à présumer que cet azoture se transformerait en cyanure au contact du carbone. C'est en effet ce qui a lieu : lorsqu'on chauffe l'azoture de baryum avec du charbon de cornue en poudre, dans une atmosphère d'azote, on voit se produire une nouvelle absorption de gaz et le résidu renferme alors une certaine quantité de cyanure de baryum ; mais la transformation reste toujours incomplète et dans l'une de mes expériences j'ai trouvé seulement $0^{gr},1262$ de cyanogène pour $0^{gr},755$ de baryum, ce qui correspond à environ 44 0/0 du rendement théorique. D'ailleurs le produit dégageait dans l'eau un mélange d'hydrogène et d'acétylène, ce qui donnait bien la preuve que l'absorption de l'azote était restée incomplète.

L'oxyde de carbone attaque également l'azoture de baryum, au rouge, avec production de cyanure de baryum, de baryte (non carbonatée) et d'une trace de ferrocyanure quand l'opération est faite dans une nacelle de fer. La réaction paraît alors s'effectuer conformément à la formule

$$Az^2Ba^3 + 2CO = Ba(CAz)^2 + 2BaO.$$

Carbure de baryum C^2Ba. — La production d'une petite quantité d'acétylène dans l'expérience que nous venons de décrire faisait soupçonner l'existence d'un carbure de baryum analogue au produit que Wöhler a obtenu en distillant l'alliage de zinc et de calcium dans un creuset de charbon; ce carbure prend naissance en effet toutes les fois qu'on chauffe l'amalgame de baryum avec du charbon, dans une atmosphère d'hydrogène.

Ce gaz n'est d'ailleurs pas absorbé et par conséquent n'intervient aucunement dans la réaction ; celle-ci se déclare au rouge sombre et peut devenir assez énergique pour projeter une partie de la matière hors de la nacelle.

Le carbure de baryum est amorphe, de couleur grisâtre, et d'aspect fritté ; il renferme toujours un excès de charbon, mais ne contient plus trace de mercure. L'eau le décompose en donnant lieu à un dégagement rapide d'acétylène pur : deux échantillons de gaz préparés de cette manière n'ont laissé que quatre et sept centièmes de résidu non absorbable par le chlorure cuivreux.

Un gramme de baryum, sous la forme de carbure, donnant ainsi 90 à 100 centimètres cubes d'acétylène, il ne serait pas impossible de fonder sur la réaction précédente un mode de préparation de ce gaz, qui serait au moins aussi pratique que tous ceux que l'on a proposés jusqu'ici.

L'action de l'eau sur le carbure de baryum suffit à déterminer sa constitution chimique : ce corps répond évidemment à la formule C^2Ba, toute semblable à celle du carbure de calcium signalé par Wöhler.

L'affinité du baryum pour le carbone et l'azote permet de comprendre sans peine la synthèse des cyanures par la méthode de MM. Marguerite et Sourdeval, mais il est difficile d'en conclure son mécanisme exact, car la production du cyanure de baryum est limitée, même dans les circonstances les plus favorables. En chauffant dans une atmosphère d'azote un mélange de charbon et d'amalgame riche de baryum, j'ai obtenu un produit qui renfermait seulement $0^{gr},840$ de cyanure de baryum pour $2^{gr},84$ de baryum total : le reste du métal existait dans le mélange principalement à l'état de carbure, car l'eau a donné lieu, au contact du produit brut, à un vif dégagement d'acétylène.

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, le même carbure prend naissance lorsqu'on traite par le charbon, en présence d'azote en excès, l'azoture de baryum tout formé ; il semble donc que l'affinité du carbone surpasse ici celle de l'azote et détermine même, jusqu'à une certaine limite, la rétrogradation de l'azoture à l'état de carbure ; dans tous les cas il paraît se produire un équilibre entre ces divers composés, équilibre dans lequel le cyanure de baryum ne peut nécessairement représenter qu'une partie du métal mis en réaction. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer la faiblesse relative des rendements qu'on a obtenus dans les essais de fabrication industrielle des cyanures au moyen de la baryte et du charbon, à la température rouge.

Remarquons enfin que la facilité singulière avec laquelle se forme le carbure de baryum permet de concevoir, avec M. Berthelot, l'existence d'une source naturelle d'acétylène qui, en se polymérisant, aurait pu donner lieu à ces gisements de carbures cycliques dont les pétroles de Russie nous offrent de si curieux exemples.

Azoture de strontium Az^2Sr^3. — L'amalgame de strontium est moins bien connu que celui de baryum ; il est en effet plus difficile à préparer ; par voie d'électrolyse, en partant du chlorure de strontium, on ne peut obtenir qu'un produit liquide, renfermant à

peine 1/2 0/0 de métal actif et qui est beaucoup plus altérable que l'amalgame de baryum ; c'est à cause de cette plus grande oxydabilité qu'on ne peut l'enrichir davantage en prolongeant l'électrolyse ; l'action du courant est, à partir d'une certaine limite, compensée par celle de l'eau qui ramène incessammment le strontium à l'état de strontiane.

Il est possible néanmoins, par distillation dans le vide, dans des appareils en verre, de l'amalgame de strontium électrolytique, d'obtenir un produit riche, à 20 ou 25 0/0, qui présente tous les caractères de l'amalgame de baryum précédemment décrit.

Dans l'azote, à la température rouge, cet amalgame perd la totalité de son mercure et se transforme en un azoture de couleur foncée, qui prend sous la lime un léger éclat métallique ; moins fusible que l'azoture de baryum, il émet comme celui-ci, à haute température, des vapeurs qui colorent la flamme en rouge vif, enfin il s'échauffe au contact de l'eau en donnant de la strontiane, de l'ammoniaque et une petite quantité d'hydrogène. Le dosage de ces différents corps a permis, comme dans le cas de l'azoture de baryum, d'établir sa composition ; les nombres suivants sont relatifs à une préparation qui a été effectuée dans une nacelle de fer.

Hydrogène (vol. réduit)	$8^{cc},4$
Sr correspondant	$0^{gr},0330$
Sr total	0,4630
Sr de l'azoture	0,4300
Azote	0,0476
Fer	0,0760

On en déduit, pour cent parties d'azoture :

	Trouvé.	Calculé pour Az^2Sr^3.
Strontium	90.04	90.36
Azote	9.96	9.64

Ce produit présente donc encore la composition d'une ammoniaque métallique, comparable à la triéthylène-diamine.

Dans l'oxyde de carbone, au rouge, l'azoture de strontium se détruit et ne donne que très peu de cyanure ; il semble donc que sa stabilité soit inférieure à celle de l'azoture de baryum. Ce résultat est au reste d'accord avec le fait bien connu que la strontiane se prête moins bien que la baryte à la fabrication artificielle des cyanures.

Il est vraisemblable que l'amalgame de strontium donnerait naissance à un carbure métallique dans les mêmes conditions qui

m'ont permis d'obtenir l'acétylure de baryum ; la petite quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a permis de faire aucune recherche spéciale sur ce point.

Azoture de calcium. — La préparation du calcium par électrolyse humide de son chlorure est fort difficile ; on ne peut obtenir ainsi qu'un amalgame à cinq dix-millièmes environ, qui est encore beaucoup plus oxydable que l'amalgame de strontium et qui par suite est presque impossible à conserver.

J'ai réussi néanmoins, en partant de près d'un kilogramme d'un pareil produit, à isoler, par distillation dans le verre, quelques centigrammes d'amalgame riche, à éclat métallique, que j'ai alors soumis, pendant un quart d'heure, à l'action de l'azote, dans une nacelle de fer ; la température a été ménagée par crainte d'une volatilisation complète du produit ; malgré cette précaution, on a vu encore se produire des vapeurs qui, dans la flamme du gaz, donnaient nettement le spectre du calcium.

Après refroidissement on a trouvé dans la nacelle une matière grisâtre, amorphe, qui ne présentait aucune trace de fusion et qui s'est décomposée avec bruissement dans l'eau, en donnant de l'ammoniaque.

Ces résultats suffisent à démontrer l'existence d'un azoture de calcium qui, par analogie, doit répondre à la formule Az^2Ca^3.

La fixation directe de l'azote, au rouge, constitue donc une propriété générale à toute la famille des métaux alcalino-terreux, y compris le magnésium et même le lithium, dont l'azoture $AzLi^3$ a été décrit tout récemment par M. Ouvrard et qui, bien que monovalent, peut être rapproché du magnésium par un grand nombre d'autres caractères.

La formation directe des carbures alcalino-terreux présente aussi une certaine généralité, puisque nous l'avons reconnue pour le baryum et que M. Wöhler l'a signalée autrefois dans le cas du calcium.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les combinaisons du gaz ammoniac avec le bromure et l'iodure de bore; A. BESSON (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 542). — Le gaz ammoniac sec réagit avec le *bromure de bore* avec une telle énergie que, si on ne modère pas la réaction, il se forme de l'azoture de bore. Pour obtenir une combinaison définie, il faut éviter toute élévation de température.

A cet effet, on dissout le bromure de bore dans du tétrachlorure de carbone sec, et l'on maintient le tout à 0° en y faisant passer un courant de gaz ammoniac soigneusement desséché et refroidi à 0°. Il se précipite un corps solide blanc au sein du tétrachlorure, et, quand la réaction est terminée, on chasse le dissolvant dans un courant d'air sec à une température de 50-60°.

On obtient ainsi un corps solide blanc amorphe répondant à la composition $BoBr^3.4AzH^3$.

Maintenu à 10° dans un courant de gaz ammoniac sec, il en absorbe une quantité correspondant à $0,5AzH^3$ pour $BoBr^3.4AzH^3$, absorption qui semble de nature purement physique. Chauffé progressivement dans un courant d'hydrogène sec, il commence à se décomposer vers 150° sans se sublimer ; les produits de la décomposition sont l'azoture de bore et le bromhydrate d'ammoniaque. Il est décomposé par l'eau et les alcalis.

L'iodure de bore a été préparé par le procédé déjà décrit [*Bull.*, (3), t. **6**, p. 547] et par l'action de l'acide iodhydrique sur le bore amorphe de Deville et Wöhler (1).

La combinaison ammoniacale de l'iodure de bore s'obtient par le même procédé que celle du bromure; on a un corps solide blanc amorphe $BoI^3.5AzH^3$. Ce corps jaunit à la lumière en perdant de l'iode. Il se décompose sous l'action de la chaleur dans un courant

(1) M. Moissan dans une note *sur la préparation de l'iodure de bore* (*C. R.*, t. **114**, p. 622) fait remarquer que l'acide iodhydrique ne réagit pas sur le bore même à haute température, et suppose que M. Besson employait non pas du bore, mais un mélange de bore, de borure de fer et de borure de sodium. (*N. de la R.*)

d'hydrogène en même temps que l'iode est mis en liberté. Il se décompose par l'eau.

La combinaison $BoI^3.5AzH^3$, maintenue dans un courant de gaz ammoniac sec, l'absorbe rapidement : la masse devient d'abord pâteuse et, si on la sature à 0°, elle devient complètement fluide et sa composition est voisine de $BoI^3.15AzH^3$; mais, même à 0°, ce corps n'est pas stable, et, à cette température, il perd du gaz ammoniac dans un courant d'air sec pour revenir au bout d'un temps très long à une composition voisine de la première.

L'iodure de bore donne avec l'hydrogène phosphoré une combinaison cristallisée qui sera décrite prochainement. P. A.

Sur quelques alliages définis du sodium ; A. JOANNIS (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 585). — Dans un précédent mémoire [*Bull.* (3), t. **7**, p. 150], l'auteur a obtenu par l'action du plomb sur le sodammonium un composé $Pb^2Na.2AzH^3$.

Lorsqu'on fait agir le plomb pur en limaille sur le sodammonium de façon à avoir un excès de ce dernier corps, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur reste mordorée, on obtient un composé pulvérulent, d'un bleu gris lorsqu'il est sec. La réaction est faite dans une des branches d'un appareil ayant la forme d'un V renversé ; on décante l'excès de sodammonium dans l'autre branche et on lave la poudre obtenue avec du gaz ammoniac liquéfié, jusqu'à ce que ce dernier n'enlève plus de sodium à la masse, ce qu'il est facile de reconnaître, car une trace de sodium suffit à colorer en bleu l'ammoniaque liquéfiée.

Lorsque l'ammoniaque liquide qui baigne le corps obtenu est incolore, on a dans le tube un mélange d'amidure de sodium AzH^2Na et d'un alliage de formule $PbNa^2$ parfaitement défini. On a vérifié que ce corps n'est pas combiné avec de l'ammoniaque, comme le composé obtenu en employant un excès de plomb. La présence de l'amidure de sodium, inévitable avec ce mode d'opérer, résulte de la décomposition du sodammonium avec mise en liberté d'hydrogène. Cette décomposition, qui a déjà lieu spontanément, mais lentement, est accélérée dans beaucoup de cas où le sodammonium réagit sur un corps. Elle semble produite par la formation de composés intermédiaires peu stables.

Pour avoir l'alliage pur, exempt d'amidure de sodium, il suffit d'employer les quantités théoriques de plomb et de sodium. Le sodammonium est attaqué par le plomb, au fur et à mesure de sa formation, et il n'y a plus besoin des longs lavages pendant lesquels se formait l'amidure.

Cet alliage s'échauffe rapidement à l'air. L'eau le décompose en soude et plomb métallique, qui se dépose sous forme de flocons noirs.

L'*alliage de plomb et de potassium* Pb^2K^2 s'obtient facilement. L'amidure de potassium étant très soluble dans l'ammoniaque liquéfiée, le lavage est plus rapide.

Alliage de bismuth et de sodium $BiNa^3$ — Ce composé s'obtient en traitant du bismuth pur en excès par du sodammonium.

Il se forme une masse grenue, d'un noir bleuâtre. On opérait avec un morceau de bismuth pur, préparé en réduisant du sous-nitrate de bismuth par du flux noir. Le morceau était pesé avant l'expérience et après; on avait donc par différence le poids de bismuth attaqué par le sodammonium; le sodium était dosé directement. On a trouvé par cette méthode le nombre 2,9988 au lieu de 3, pour le rapport des équivalents de sodium à l'équivalent de bismuth.

Ce corps prend feu spontanément à l'air, en produisant une magnifique gerbe d'étincelles; l'eau le décompose en donnant de l'hydrogène sensiblement pur. Sa formule répond, comme on le voit, à celle de l'ammoniaque, du phosphure et de l'arséniure d'hydrogène.

Alliage d'antimoine et de sodium $SbNa^3$. — Ce composé s'obtient d'une façon analogue à celle du précédent.

L'antimoine employé avait été préparé par la réduction, à l'aide du flux noir, de l'oxychlorure d'antimoine. Quand tout le sodammonium a disparu en présence d'un excès d'antimoine, on constate qu'il s'est formé un précipité noir; ce corps est un peu soluble dans l'ammoniaque liquide; la couleur de cette solution rappelle celle du tournesol vineux. On peut enlever toute l'ammoniaque contenue dans le tube sans observer de tension de dissociation. La masse noire qui reste dans le tube a pour composition $SbNa^3$. On a trouvé, en effet, le nombre 2,92 au lieu de 3 pour le rapport des équivalents de sodium et d'antimoine.

Ce corps est très oxydable, il prend feu à l'air; l'eau le décompose avec dégagement d'hydrogène pur. P. A.

Etude des propriétés du bore amorphe; H. MOISSAN (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 617). — Le bore amorphe, préparé comme on l'a vu dans un précédent mémoire, en réduisant un excès d'acide borique par le magnésium en poudre, présente les caractères suivants :

C'est une poudre de couleur marron clair tachant les doigts et

pouvant être agglomérée par une forte pression. Sa densité est de 2,45. A la température fournie par l'arc électrique, ce bore est infusible. Maintenu dans une atmosphère d'hydrogène à une température voisine de 1500°, il s'agglomère légèrement sans prendre de consistance et augmente de densité.

Sa conductibilité électrique est très faible : $\alpha = 801$ mégohms.

Dans l'air, le bore prend feu à la température de 700°. Chauffé fortement dans un tube à essai, puis projeté dans l'atmosphère, il fournit de brillantes étincelles.

Chauffé dans un courant d'oxygène, il brûle avec une lumière tellement intense que l'œil ne peut en supporter l'éclat. Dans une chambre noire, cette incandescence paraît verte et produit peu de rayons chimiques, car elle ne remplace pas la lumière du magnésium pour la photographie. Dans ces différentes combinaisons, le bore ne brûle pas entièrement, car la couche d'acide borique qui se produit ne tarde pas à limiter la réaction.

La combinaison avec le soufre se produit avec une très belle incandescence, à la température de 610° ; il se fait du sulfure de bore décomposable par l'eau avec production d'hydrogène sulfuré.

Le sélénium réagit à une température plus élevée et sans incandescence ; il se produit un séléniure décomposable par l'eau avec dégagement d'hydrogène sélénié. Cette action du soufre et du sélénium sur le bore fournit une bonne méthode de préparation de ces deux composés.

Le tellure peut être fondu au milieu du bore amorphe sans s'y combiner.

Le bore prend feu dans une atmosphère de chlore sec à la température de 410°. L'incandescence est très vive, et il distille du chlorure de bore. Si le bore amorphe contient une petite quantité de carbone ou de borure de carbone, il reste dans la nacelle un léger résidu noir.

Vers 700°, le brome donne du bromure de bore. A froid, l'eau de brome réagit lentement. Si le bore renferme encore du borure de magnésium, l'attaque est beaucoup plus vive et se fait avec un dégagement de chaleur notable. Le bore pur est attaqué plus rapidement par un mélange de brome et d'une solution aqueuse de bromure de potassium.

Sur la grille à gaz, à la température de 950°, le bore amorphe n'a pas été attaqué par la vapeur d'iode ; la combinaison ne s'est pas produite davantage dans un tube de porcelaine chauffé à 1250°.

L'eau iodée est sans action sur le bore.

Le bore ne se combine directement à l'azote qu'à une température très élevée. A 900°, dans un courant d'azote pur et sec, le bore n'a fourni, après plusieurs heures, que des traces d'azoture. A 1230°, la combinaison se produit avec une bien plus grande facilité.

La vapeur de phosphore ne réagit pas à 750° sur le bore amorphe ; il en est de même de l'arsenic ; l'antimoine, maintenu à son point de fusion, ne s'y combine pas.

Le carbone et le silicium fortement chauffés ne paraissent pas s'unir au bore. Cependant, sous l'action de l'arc électrique dans une atmosphère d'hydrogène, le bore peut se combiner au carbone et produire un borure de carbone.

Les métaux alcalins peuvent être distillés sur le bore amorphe sans donner trace de combinaison. Le magnésium, au contraire, fournit un borure au rouge sombre.

Le fer et l'aluminium ne se combinent au bore qu'à haute température, tandis que l'argent et le platine s'y unissent avec plus de facilité.

Les acides réagissent avec énergie sur le bore. A 250°, l'acide sulfurique est réduit avec production d'acide sulfureux. L'acide nitrique monohydraté, en présence d'un excès de bore, s'y combine avec incandescence. L'anhydride phosphorique est réduit à la température de 800° avec dégagement de phosphore. L'acide arsénieux et l'acide arsénique sont réduits de même au rouge sombre, avec formation d'un anneau d'arsenic. Une solution chaude d'acide iodique dégage de l'iode au contact du bore. Un mélange de bore et d'acide iodique cristallisé, légèrement chauffé, devient incandescent avec formation d'intenses vapeurs d'iode. L'acide chlorique en solution est ramené à l'état d'acide chloreux.

Les hydracides réagissent avec plus de difficulté. L'acide fluorhydrique gazeux a besoin d'être porté au rouge sombre pour attaquer le bore et donner de l'hydrogène et du fluorure de bore. L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit qu'au rouge vif. La solution aqueuse saturée à 0° n'a pas d'action.

L'acide iodhydrique gazeux n'a pas d'action à 1300°.

Le gaz sulfureux est réduit au-dessous du rouge; il se fait du soufre et de l'anhydride borique.

La vapeur d'eau ne réagit pas au-dessous du rouge; mais dès que l'incandescence a commencé en un point, la décomposition se produit avec violence ; il se forme de l'acide borique et de l'hydrogène.

Vers 1200° l'oxyde de carbone est réduit avec formation d'anhydride borique et de charbon.

La silice en fusion est réduite.

Le bore, chauffé au rouge sombre dans un courant de protoxyde d'azote, donne de l'azoture de bore et de l'anhydride borique. Dans les mêmes conditions, le bioxyde d'azote ne réagit pas.

Le bore réduit les oxydes métalliques plus facilement que le carbone. Les oxydes de cuivre, d'étain, de plomb, d'antimoine, de bismuth, sont réduits dès qu'on les chauffe légèrement, et toute la masse devient incandescente.

Le bioxyde de plomb, broyé au mortier avec le bore, détone violemment.

Le sesquioxyde de fer, le protoxyde de cobalt, sont réduits au rouge vif. Les oxydes alcalino-terreux sont sans action. La potasse fondue produit un violent dégagement d'hydrogène. Le bore, mélangé avec du soufre et du nitre, forme une véritable poudre qui déflagre au-dessous du rouge sombre.

Projeté sur du chlorate de potassium en fusion, le bore produit une lumière éblouissante.

L'action du bore sur certains fluorures métalliques est très énergique. Avec les fluorures alcalins et alcalino-terreux, il n'y a pas de réaction au rouge vif. Le fluorure de zinc est réduit par le bore au rouge sombre avec production de fluorure de bore. Le fluorure de plomb se réduit, de même, en produisant une vive incandescence. Si la quantité de bore est un peu grande, il y a déflagration du mélange. Quant au fluorure d'argent, il réagit à froid par simple contact, dans un mortier, avec incandescence et détonation.

Les chlorures alcalins et alcalino-terreux ne sont point attaqués par le bore. Les chlorures de zinc et de plomb ne réagissent pas au rouge; au contraire, le protochlorure de mercure, mélangé de bore, produit vers 700° du chlorure de bore et des vapeurs de mercure.

Les iodures de plomb, de zinc, de cadmium et de cuivre, chauffés avec du bore dans un tube de verre, ne sont pas réduits. Les iodures d'étain et de bismuth le sont avec facilité.

Les sulfates de potassium et de sodium, fondus dans un tube de verre, sont réduits par le bore au rouge sombre. L'incandescence est très vive, et il se produit un sulfure alcalin. Les sulfates de calcium et de baryum sont réduits de même dans un tube de verre avec incandescence. Une partie du soufre se volatilise, et il reste un sulfure métallique.

Bien que l'affinité du bore pour l'oxygène soit très grande, on peut cependant maintenir le bore dans un bain de nitrate alcalin en fusion à 400° sans qu'il y ait réaction. Ce n'est qu'au moment où l'oxygène commence à se dégager que l'attaque se produit.

Avec l'azotite de potassium en fusion, la décomposition est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Le carbonate de sodium est réduit au rouge sombre par le bore avec une vive incandescence. Pour le carbonate de potassium, la réduction se fait à une température plus élevée. Les carbonates de calcium et de baryum ne sont pas décomposés.

Les arsénites et les arséniates sont réduits au rouge sombre avec incandescence. Il en est de même des chromates.

Enfin le bore amorphe exerce une action curieuse sur certaines solutions métalliques. La solution de permanganate est réduite à froid ; la décoloration est complète à température peu élevée. Le chlorure ferrique est réduit à l'état de chlorure ferreux. L'azotate d'argent donne de l'argent métallique ; réaction analogue avec les chlorures de platine, de palladium, d'or.

En résumé, le bore se combine avec plus de facilité aux métalloïdes qu'aux métaux. Il a une grande affinité pour le fluor, le chlore, l'oxygène, le soufre. C'est un réducteur plus énergique que le carbone ; il réduit la silice, l'oxyde de carbone.

Il réduit facilement des oxydes métalliques, des sels, et ne se combine à l'azote qu'à une température très élevée.

Par l'ensemble de ses propriétés, il se rapproche beaucoup du carbone. P. A.

Combinaison de l'iodure cuivreux avec l'hyposulfite d'ammonium ; E. BRUN (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 667). — Les hyposulfites dissolvent, on le sait, l'iodure cuivreux ; on aurait pu croire qu'il se fait un hyposulfite double, mais les expériences de l'auteur montrent qu'il n'en est pas ainsi.

Si on ajoute de l'iodure cuivreux en poudre à une solution à 50 0/0 d'hyposulfite d'ammonium, l'iodure commence par se dissoudre, puis la liqueur se trouble, et il se dépose une poudre blanche nettement cristalline. On peut aussi dissoudre préalablement l'iodure cuivreux dans l'iodure d'ammonium en solution très concentrée et verser cette solution dans la première, en prenant soin que l'hyposulfite reste en grand excès. Ces cristaux sont essorés à la trompe, séchés par compression dans des doubles de papier buvard. Ils sont très solubles et, par une deuxième cristal-

lisation dans le vide sec, on en obtient ayant plusieurs millimètres de diamètre, très limpides et très réfringents.

L'analyse conduit à la formule

$$Cu^2I^2.2AzH^4I.8[S^2O^3(AzH^4)^2].$$

Ce corps est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais il se décompose lentement dès 100°; plus haut, il dégage des vapeurs de soufre, d'iode, ainsi que de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux. En solution, il décolore les liqueurs d'iode, en même temps qu'il se précipite de l'iodure cuivreux; par l'ébullition, il se fait un précipité noir de sulfure cuivreux.

Si, à une solution du corps précédent ou à une solution d'hyposulfite d'ammonium dans trois à quatre fois son poids d'eau, l'on ajoute, jusqu'à production d'un louche permanent, de l'iodure cuivreux dissous dans de l'iodure d'ammonium, il se fait bientôt un abondant précipité formé d'aiguilles cristallines très légèrement jaunâtres. On doit le recueillir et le sécher vivement, car il s'altère rapidement quand il est humide.

L'analyse de ce corps conduit à la formule

$$7[S^2O^3(AzH^4)^2].(S^2O^3Cu^2).4Cu^2I^2.4H^2O.$$

Ce deuxième corps est insoluble dans l'eau, qui l'altère peu à peu en le jaunissant; il se décompose comme le précédent, lentement à 100°, plus rapidement au-dessus et en donnant les mêmes produits de décomposition.

Enfin, en versant peu à peu une solution concentrée d'hyposulfite d'ammonium dans une solution d'iodure d'ammonium saturée d'iodure cuivreux, et en évitant d'ajouter un excès d'hyposulfite, il se produit un troisième composé, cristallisé également en aiguilles.

C'est un corps blanc, insoluble dans l'eau qui l'altère à la longue, très stable quand il est bien sec. Il se détruit comme les précédents par l'action de la chaleur. L'analyse lui assigne pour formule

$$S^2O^3(AzH^4)^2.Cu^2I^2.H^2O.$$

Les hyposulfites de sodium et de potassium donnent des composés analogues. Il en est de même des iodures de plomb et d'argent. P. A.

Action du fluorure de potassium sur les chlorures anhydres. Préparation des fluorures anhydres de nickel et de potassium, de cobalt et de potassium : C. POULENC (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 746). — Se

fondant sur les travaux de M. Güntz [*Ann. Chim.*. (6), t. 8, p. 5, et *Bull.* (2), t. 40, p. 265) l'auteur a fait réagir le fluorhydrate de fluorure de potassium sur des chlorures métalliques.

Fluorure de nickel et de potassium $NiFl^2 + KFl$. — On fait réagir le chlorure de nickel sur le fluorhydrate de fluorure de potassium qui ne tarde pas à se décomposer en laissant du fluorure alcalin au milieu d'une atmosphère d'acide fluorhydrique.

Le creuset de platine, dans lequel s'effectue la réaction, est placé dans une enceinte métallique fermée, qui ne communique avec l'extérieur que par un long tube de petit diamètre servant au dégagement des vapeurs d'acide fluorhydrique qui se rendent dans un flacon de gutta rempli de fragments de chaux vive.

L'opération doit être conduite avec beaucoup de soin ; car, par suite de la décomposition du fluorhydrate de fluorure, la masse se boursoufle considérablement et peut quelquefois être projetée, en partie, en dehors du creuset de platine. La température de 220°, température de dissociation du fluorhydrate, est maintenue pendant une heure environ, puis on amène la masse en fusion. (La température prise à la pince thermo-électrique de M. Le Chatelier est de 750°. Cette température peut être obtenue commodément au moyen d'un fort bec Bunsen.)

La fusion tranquille ayant été maintenue pendant une dizaine de minutes, on laisse refroidir la masse très lentement.

On obtient dans ces conditions de très belles lames vertes, qui peuvent atteindre jusqu'à un centimètre de côté et que l'on sépare par lavages à l'eau du chlorure de potassium dans lequel elles ont cristallisé.

Le fluorure double de nickel et de potassium est légèrement soluble dans l'eau, à peine soluble dans les alcools méthylique et éthylique et insoluble dans l'alcool amylique, la benzine et l'essence de térébenthine.

Sa densité, prise dans la benzine, a été de 3,27. L'acide fluorhydrique le dissout à froid : il en est de même des acides chlorhydrique et azotique, pour lesquels la solubilité cependant croît avec la température.

L'acide sulfurique l'attaque très lentement à la température ordinaire et plus rapidement à chaud en le transformant en sulfate, avec élimination d'acide fluorhydrique.

L'ammoniaque, au contact du fluorure double de nickel et de potassium, se colore peu à peu en bleu violacé.

Chauffé en présence de l'air, ce fluorure est décomposé en

oxyde de nickel vert, cristallin, et fluorure de potassium qui se volatilise.

L'hydrogène le réduit au rouge.

La potasse et les carbonates alcalins en fusion le transforment en oxyde de nickel et fluorure de potassium. Le bisulfate de potassium donne du sulfate de nickel et du fluorure de potassium.

Fluorure de cobalt et de potassium $CoFl^2 + KFl$. — La préparation de ce sel se fait de la même manière, mais le chlorure de potassium est plus difficile à enlever. On y arrive en employant l'alcool à 97°, bouillant, qui à la longue le dissout.

Le fluorure double de cobalt et de potassium est en lames cristallisées d'un beau rouge-grenat. Il présente par rapport à l'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, le même degré de solubilité que celui du nickel et de potassium, et, vis-à-vis de l'alcool amylique, la benzine et l'essence de térébenthine, la même insolubilité. Sa densité prise dans la benzine est de 3,22. Il est dissous par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et azotique.

L'acide sulfurique le décompose à chaud en le transformant en sulfates, l'acide fluorhydrique étant éliminé.

L'ammoniaque, au contact de ce fluorure et à l'abri de l'air, se colore peu à peu en rouge.

A haute température et en présence de l'air, il se transforme en oxyde de cobalt cristallisé, avec volatilisation du fluorure de potassium.

L'hydrogène le réduit à l'état métallique.

La potasse et les carbonates alcalins fondus donnent de l'oxyde de nickel et du fluorure de potassium.

Le bisulfate de potassium donne des sulfates de cobalt et de potassium et du fluorure de potassium.

Les silicates alcalins chauffés avec ce sel se colorent en bleu.

P. A.

Sur la production par voie sèche de quelques sulfates anhydres cristallisés ; P. KLOBB (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 836). — On peut partir soit du sel métallique anhydre, soit du sel hydraté. Voici les détails de la préparation :

Dans un petit creuset de porcelaine, on verse d'abord une couche de sulfate d'ammoniaque, puis un mélange de ce dernier avec le tiers ou le quart de son poids de sulfate métallique, et l'on dépose le couvercle. Le bord supérieur du creuset est légèrement échancré sur un ou deux points de sa circonférence, pour permettre aux vapeurs de s'échapper plus facilement. Enfin, le creuset est plongé

dans du sable dont on a garni un creuset de Hesse ordinaire, et le tout est chauffé au fourneau à reverbère. Dès que le sel ammoniacal est entièrement volatilisé, on retire le petit creuset. Quand l'opération est bien conduite, le résidu est entièrement cristallin ; mais si l'on chauffe trop longtemps, le sulfate se décompose lui-même en laissant un résidu d'oxyde.

Le résultat est particulièrement net avec le *sulfate de zinc*. En opérant sur une vingtaine de grammes de sel anhydre, on obtient des cristaux incolores ayant jusqu'à $2^{mm},5$ de longueur. Ce sont des octaèdres, généralement allongés et tronqués sur les angles. L'eau les dissout lentement à froid, très rapidement à chaud.

Le *sulfate de cuivre anhydre* se présente sous la forme d'une poudre cristalline gris pâle, constituée par de fines aiguilles prismatiques. Abandonné à l'air, il prend, au bout de quelques jours, une nuance verte, puis bleu clair. Il se dissout très facilement, surtout à chaud, en donnant une solution bleue.

Le *sulfate de cobalt anhydre* constitue une poudre cristalline rouge-amarante, qu'on prendrait à première vue pour du chlorure purpuréo-cobaltique. Ce sont des cristaux octaédriques modifiés par des troncatures sur les angles. Exposés à l'air, ils sont très stables. L'eau ne les dissout que très lentement, même à l'ébullition.

Le *sulfate de nickel anhydre* cristallise aussi en octaèdres. C'est une poudre d'une couleur vert jaunâtre qui se confond avec celle de certains échantillons de pyromorphite. Insoluble dans l'eau froide, elle ne se dissout que lentement et difficilement dans l'eau bouillante. Tous ces sels offrent la composition des sulfates neutres SO^4M, comme l'a prouvé l'analyse. P. A.

Sur le dosage de petites quantités d'oxyde de carbone au moyen du protochlorure de cuivre ; L. de SAINT-MARTIN (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1006). — La solution cuivreuse est obtenue en faisant macérer à froid 40 grammes de tournure de cuivre, 40 grammes d'oxyde de cuivre et 450 grammes d'acide chlorhydrique. Cette liqueur peut absorber vingt-cinq fois son volume d'oxyde de carbone, ou douze fois son volume d'oxygène.

Agitée en présence d'air renfermant de l'oxyde de carbone, cette liqueur absorbe l'oxygène et l'oxyde de carbone ; on fait ensuite bouillir le liquide dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et relié à une trompe Sprengel. Les gaz sont dépouillés

d'acide carbonique par la potasse, puis mélangés d'oxygène et soumis à l'étincelle électrique dans un eudiomètre.

La méthode est très exacte. P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la valeur de la fonction alcool primaire ; R. de FORCRAND (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 545). — L'auteur a déjà montré [*Bull.*, (3), t. **7**, p. 206] que l'inégalité apparente des valeurs des deux fonctions du glycol peut se concilier avec l'hypothèse d'une valeur constante de la fonction alcool primaire. Pour étendre le même raisonnement à des alcools d'atomicité supérieure, il fallait connaître la valeur de la fonction alcool secondaire. Depuis que l'on connaît la valeur de la fonction de l'alcool isopropylique, on peut appliquer la même explication à la glycérine et à l'érythrite.

C'est ce que l'auteur démontre par une série de calculs rigoureux et concordants, et il conclut que le renforcement de la première fonction primaire et l'atténuation de la seconde, dans les alcools polyatomiques, sont dus à des combinaisons intramoléculaires entre les fonctions libres et celles qui ont réagi. Ces combinaisons se forment en dégageant une quantité de chaleur tout à fait comparable à celle qui est produite par les alcoolates polyalcooliques, et l'on peut la déterminer à peu près par les mêmes raisonnements. Mais, en réalité, la valeur vraie de la fonction alcool primaire solide est *constante* et représentée par $+ 32^{Cal}$ en prenant pour métal le sodium. Elle ne dépend ni du poids moléculaire ni de l'atomicité de l'alcool. Elle serait aussi indépendante de la nature du radical uni à l'oxhydryle (eau et alcools) et de la nature de la fonction jointe à la fonction alcool primaire (alcools à fonctions primaires et secondaires et acide glycolique).

Enfin les alcools secondaires seraient caractérisés par une valeur de substitution moindre (environ $+ 29{,}75$ pour Na), ce qui légitime l'hypothèse que les glycérinates ou érythrates mono- et disodiques sont formés aux dépens des fonctions primaires.

P. A.

Étude thermique de la fonction du phénol ; R. de FORCRAND (C. *R.*, 1892, t. **114**, p. 1010). — Dans des mémoires précédents, l'auteur a montré que la valeur de la fonction

des alcools primaires, secondaires et tertiaires était représentée par les nombres $+32^{Cal}$, $+29^{Cal},75$, $+27^{Cal},80$.

Il a voulu voir si la fonction phénol a une valeur constante.

La préparation des phénates de sodium et de potassium purs est délicate et ne peut se faire par l'action directe du métal en raison de la formation de combinaisons à excès de phénol d'une part, et d'autre part par suite de la transformation en phénates disodé ou dipotassé. Il y a là deux causes d'erreur à éviter.

On supprime ces inconvénients en dissolvant séparément le phénol et le métal dans de l'alcool absolu, mélangeant les deux liqueurs et les chauffant à 130° dans un courant d'hydrogène sec. Le phénol déplace l'alcool qui est enlevé peu à peu.

Ce procédé donne du phénate de sodium très pur; il réussit presque aussi bien pour le phénate de potassium; cependant celui-ci retient toujours quelques traces d'alcool, même en portant la température à 135°, limite qu'il est prudent de ne pas dépasser à cause de la transformation du composé en phénate dipotassique. Le phénate de sodium est une masse blanche, dure, cristalline, déliquescente. Le phénate de potassium a un aspect analogue, mais il est toujours un peu coloré.

L'analyse correspond aux formules C^6H^5NaO et C^6H^5KO.

Voici les nombres thermiques obtenus entre $+13°$ et $+16°$:

	Cal
Chaleur de dissolution du phénol cristallisé.....	$-2,59$ $(1^{éq} = 2^{lit})$
Chaleur de dissolution de C^6H^5NaO.....	$+9,35$ $(1^{éq} = 4^{lit})$
Chaleur de dissolution de C^6H^5KO.....	$+7,13$ $(1^{éq} = 4^{lit})$
C^6H^6O $(1^{éq} = 2^{lit})$ + NaHO $(1^{éq} = 2^{lit})$.....	$+7,96$
C^6H^6O $(1^{éq} = 2^{lit})$ + KHO $(1^{éq} = 2^{lit})$.....	$+8,20$

On en déduit :

	Cal
C^6H^6O sol. + Na sol. = C^6H^5NaO sol. + Hgaz.....	$+39,10$
C^6H^6O sol. + NaHO sol. = $C^{12}H^5NaO$ sol. + H^2O sol.....	$+7,23$

et

C^6H^6O sol. + K sol. = C^6H^5KC sol. + H gaz.....	$+16,28$
C^6H^6O sol. + KHO sol. = C^6H^5KO sol. + H^2O sol.....	$+12,41$

Ces nombres rapprochent les phénols plutôt des alcools que des acides.

C'est surtout avec les alcools tertiaires qu'il faudrait comparer les phénols parmi les alcools. Or, si l'on prend la valeur fournie par le triméthylcarbinol ($+27,89$), on remarque que le phénol

donne précisément un nombre qui est la moyenne entre ce dernier et celui de l'acide acétique; en effet,

$$\frac{27,89+50,17}{2}=+39,03;$$

Ce rapprochement est singulier. P. A.

Sur l'acide citrique ou oxycarballylique; G. MASSOL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 593). — Voici quelques données thermochimiques:

A. Acide citrique anhydre. — *Chaleur de dissolution :* $3^{Cal},82$ (*pm* dans 6 litres d'eau).

B. Citrates de potasse. — 1° *Chaleurs de neutralisation :*

	Cal
$C^6H^8O^7(pm=6^{lit})+KOH(pm=2^{lit})$	$+12,70$
$C^6H^8O^7(pm=6^{lit})+2KOH(pm=2^{lit})$	$+25,40$
$C^6H^8O^7(pm=6^{lit})+3KOH(pm=2^{lit})$	$+38,67$

ce qui donne $+12^{Cal},70$; $+12^{Cal},70$; $+13^{Cal},27$ pour chacune des neutralisations successives.

2° *Chaleurs de dissolution des sels anhydres.* — Les citrates acides ne s'obtiennent que très difficilement à l'état anhydre; chauffés au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène, ils perdent lentement leur dernière molécule d'eau, et, si la température est trop élevée, il se dégage de l'eau de constitution, provenant de la formation d'un anhydride interne entre l'oxhydrile acide et l'oxhydrile alcoolique. Le sel neutre est entièrement déliquescent.

	Cal
$C^6H^7O^7K$ sol. (*pm* dans 8^{lit})	$-7,97$
$C^6H^6O^7K^2$ sol. (*pm* dans 10^{lit})	$-6,70$
$C^6H^5O^7K^3$ sol. (*pm* dans 12^{lit})	$+2,83$

La chaleur moyenne dégagée par l'addition de chaque molécule de potasse est de $24^{Cal},56$; supérieure de $+2^{Cal},05$ à la chaleur de formation moyenne du carballylate de potasse, et de $+2^{Cal},70$ à la chaleur de formation de 1 molécule d'acétate de potasse.

C. Citrates de soude. — 1° *Chaleurs de neutralisation :*

	Cal
$C^6H^8O^7(pm=6^{lit})+KOH(pm=2^{lit})$	$+12,65$
$C^6H^8O^7(pm=6^{lit})+2KOH(pm=2^{lit})$	$+25,52$
$C^6H^8O^7(pm=6^{lit})+3KOH(pm=2^{lit})$	$+38,40$

ce qui donne $+12^{Cal},65$; $+12^{Cal},87$; $+12^{Cal},88$ pour chacune des neutralisations successives.

2° *Chaleurs de dissolution des sels anhydres:*

	Cal
$C^6H^7O^7Na$ sol. (*pm* dans 8^{lit})	—6,35
$C^6H^6O^7Na^2$ sol. (*pm* dans 10^{lit})	—1,22
$C^6H^5O^7Na^3$ sol. (*pm* dans 12^{lit})	+5,27

En résumé, la chaleur de formation, à l'état solide, des citrates de potassium et de sodium est supérieure à celle des carballylates correspondants, et cette augmentation est analogue à celle que l'on observe entre l'acide malonique et l'acide tartronique, ou l'acide succinique et les acides malique et tartrique ; elle doit être attribuée à l'influence de l'oxhydrile alcoolique. P. A.

Sur quelques réactions des acides amidobenzoïques ; ŒCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 595). — Les proportions d'ammoniaque mises en liberté quand on chauffe les acides amidobenzoïques avec différents métaux ou différentes bases sont variables. On a essayé le potassium, le sodium, le magnésium, le zinc, la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la magnésie anhydres ou leurs hydrates, l'oxyde de zinc. Aucun de ces corps ne développe de matières colorantes avec les acides amidobenzoïques.

Il n'en est pas de même avec la chaux sodée. Si on chauffe vivement l'acide orthoamidobenzoïque avec un petit excès de ce réactif, on voit la masse se charbonner; après refroidissement, si on reprend par l'eau distillée, elle se colore en violet pâle. L'addition d'eau ordinaire provoque un trouble ; l'addition d'acides minéraux détruit la matière colorante, tandis que les alcalis faibles l'avivent. L'addition d'une lessive de soude étendue a produit, à plusieurs reprises, une belle fluorescence bleuâtre.

L'acide métamidobenzoïque, chauffé dans les mêmes conditions, a fourni une matière colorante dont la solution aqueuse était rouge-brun par transparence, brun foncé par réflexion.

En diminuant la proportion de chaux sodée, l'auteur a obtenu une matière colorante violacée, soluble dans l'eau, avivée par les alcalis, détruite par les acides, mais dont la teinte était bien différente de celle produite avec l'acide ortho.

L'acide paramidobenzoïque, traité dans des conditions semblables par la chaux sodée, n'a pas produit de matière colorante.

Réaction de l'oxyde de cuivre. — Chauffés avec l'oxyde noir de cuivre pur, les acides ortho- et para- amidobenzoïques n'ont rien donné; mais l'acide méta a fourni une matière colorante, soluble en rose pâle dans l'eau alcoolisée ; la teinte rose n'a pas tardé à devenir plus foncée, puis a viré au jaune ambré.

Réaction du bioxyde de baryum. — Il suffit de chauffer un instant pour qu'avec l'un quelconque des trois acides la masse devienne incandescente. On reprend par l'eau alcoolisée : les acides ortho et para n'ont rien abandonné à ce véhicule, mais l'acide méta a laissé dissoudre une matière colorante d'un rouge grenat.

Réaction du bioxyde de manganèse. — Le bioxyde de manganèse, à chaud, provoque l'incandescence partielle des trois acides isomériques. Mais si l'on chauffe modérément, et que l'on reprenne par l'eau alcoolisée, on n'obtient rien avec les acides ortho et para, tandis que l'acide méta fournit une solution colorée en violet pâle à froid, en violet plus foncé à chaud ; à la longue, la teinte passe au violet-rosé, puis vire au jaune-brun.

Action des acides. — Les acides comme les oxydes, anhydres ou hydratés, tantôt produisent des matières colorantes, tantôt n'en produisent pas, lorsqu'on les fait agir sur les trois isomères.

Réaction de l'acide chromique. — *a.* On verse une solution aqueuse faible d'acide chromique dans trois tubes à essai, d'égal diamètre, contenant des poids égaux des trois acides : avec l'acide ortho, le brunissement est instantané ; avec l'acide méta, il est un peu moins rapide ; avec l'acide para, il est sensiblement plus lent.

b. Si l'on emploie l'acide chromique solide, et si l'on chauffe, on observe bientôt l'incandescence totale de la masse, et la formation de sesquioxyde de chrome ; il y a parfois une petite explosion, il y a toujours mise en liberté d'ammoniaque.

Réaction de l'acide arsénique. — On emploie un excès des trois acides organiques par rapport à l'acide minéral, et l'on chauffe progressivement.

Les trois isomères fournissent des matières colorantes violettes, solubles en rouge foncé ou violacé dans l'alcool fort. Il faut chauffer un peu moins avec l'acide para qu'avec les deux autres.

P. A.

Sur quelques réactions des acides amidobenzoïques isomériques ; ECHSNER DE CONINCK (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 758). — On a fait réagir les principaux acides minéraux.

Acide azotique ordinaire. — L'acide orthoamidobenzoïque se dissout à chaud en rouge grenat dans l'acide azotique ordinaire, puis la teinte vire rapidement au brun foncé ; si, à la liqueur rouge grenat, on ajoute une certaine quantité d'eau distillée, on voit apparaître une teinte brun clair.

Les deux isomères méta et para donnent des colorations semblables ; mais on remarque que, vis-à-vis de l'acide nitrique, l'isomère para est le plus résistant. C'est la même différence de réaction qu'avec l'acide chromique.

Acide azotique fumant. — L'acide orthoamidobenzoïque est vivement attaqué à froid ; la solution est brun-rouge foncé. Si l'on ajoute de l'eau distillée, elle devient rouge franc par transparence, brun-rouge par réflexion. Elle se trouble bientôt par suite d'une précipitation partielle de l'acide organique.

L'acide méta est aussi vivement attaqué, avec formation d'une liqueur rouge ; l'addition du même volume d'eau distillée donne une solution rouge-orangé par transparence et par réflexion, mais il ne se produit aucun trouble dû à une précipitation partielle.

L'acide para résiste mieux que ses deux isomères ; la liqueur est rouge foncé ; l'addition du même volume d'eau distillée produit une liqueur jaune foncé par transparence et par réflexion ; comme pour l'acide méta, on ne remarque aucun trouble dans la liqueur aqueuse.

Eau régale. — L'eau régale a été préparée en mélangeant volumes égaux d'acides nitrique et chlorhydrique.

L'acide orthoamidobenzoïque se dissout à chaud en rouge vif dans l'eau régale ; l'addition d'eau distillée le précipite en partie ; si l'on chauffe alors, tout se redissout en rouge orangé.

L'acide méta se dissout partiellement à chaud en jaune ambré d'abord, puis en rouge ; il se dissout, partiellement aussi, dans un excès d'eau régale en rouge orangé. Si l'on étend avec la même quantité d'eau pure et qu'on fasse bouillir, tout se dissout en rouge orangé vif.

L'acide para est le plus résistant des trois isomères ; il donne, à peu de chose près, les mêmes colorations que l'acide méta ; mais si l'on ajoute le même volume d'eau distillée et qu'on porte à l'ébullition, on n'observe qu'une dissolution partielle. A ce point de vue aussi, l'acide para se distingue donc nettement de ses deux isomères.

Acide chlorhydrique étendu. — L'acide orthoamidobenzoïque, à l'ébullition, se dissout en violet pâle ; l'addition d'eau distillée ne détruit pas la coloration.

L'acide méta ne fournit aucune coloration avec l'acide chlorhydrique bouillant ; il ne se dissout que partiellement dans un très fort excès d'acide, à l'ébullition, et se précipite peu à peu par le refroidissement.

L'acide para ne donne, dans les mêmes conditions, aucune colo-

ration ; mais il se dissout totalement dans un assez fort excès d'acide chlorhydrique bouillant ; par le refroidissement, il se précipite rapidement. Cette réaction est différentielle entre les trois acides isomériques.

Acide chlorhydrique fumant. — Au point de vue des solubilités, cette réaction est assez semblable à celle de l'acide chlorhydrique étendu ; mais il est à remarquer que l'acide orthoamidobenzoïque se dissout sans coloration dans l'acide concentré bouillant, tandis que l'acide étendu bouillant produit une coloration violette.

Acide sulfurique étendu ($SO^4H^2 = 1$ vol. ; $H^2O = 2$ vol.). — L'acide orthoamidobenzoïque se dissout à l'ébullition en rose pâle ; l'addition d'eau distillée affaiblit la coloration sans la détruire.

Dans les mêmes conditions, les acides méta et para ne donnent aucune réaction colorée. L'acide méta est moins soluble à l'ébullition que l'acide para.

Réaction de l'acide sulfurique concentré. — Les acides méta et para résistent assez bien quand on les chauffe avec l'acide à 66° ; l'acide ortho se charbonne rapidement. P. A.

Sur deux fluorhydrines de la glycérine ; M. MESLANS (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 763). — Le fluorure d'allyle, obtenu par l'iodure d'allyle et le fluorure d'argent, fixe facilement le brome ou le chlore.

Dibromhydrofluorhydrine. — Le brome réagit avec énergie sur le fluorure d'allyle. Si, dans un flacon rempli de ce dernier gaz, on fait tomber quelques gouttes de brome, la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur, le gaz est rapidement absorbé, en même temps que la coloration du brome disparaît et qu'un liquide incolore prend naissance.

Pour préparer ce nouveau composé en plus grande quantité, on verse dans un petit ballon, entouré d'eau, une certaine quantité de brome sec, dans lequel on fait barboter un courant lent de gaz fluorure d'allyle, jusqu'à complète décoloration. A la fin de l'opération, on chauffe légèrement pour chasser l'excès de gaz. On obtient ainsi un liquide incolore, qui passe entièrement à la distillation entre 162 et 163°.

Pendant la réaction, il ne s'est pas formé trace d'acide fluorhydrique, et la distillation du composé liquide fluoré n'a donné lieu à aucune décomposition, non plus qu'à aucune attaque du verre. Le produit obtenu est un liquide mobile d'une odeur agréable, qui rappelle celle du chloroforme, d'une saveur sucrée et brûlante. Sa

densité, à 18°, est de 2,09. Sa densité de vapeur, prise par la méthode de Meyer dans la vapeur d'aniline, a été trouvée de 7,64. La densité théorique est 7,63.

Ce corps est miscible à l'éther ; il se dissout facilement dans l'alcool absolu. Insoluble dans l'eau, celle-ci le précipite de sa solution alcoolique. Il ne s'enflamme pas ; chauffé, sa vapeur brûle difficilement en donnant une grande quantité d'acide bromhydrique mélangé d'acide fluorhydrique.

Les méthodes analytique et synthétique (poids connu de brome et de fluorure d'allyle) assignent à ce composé la formule $C^3H^5FlBr^2$.

Dichlorofluorhydrine. — Pour préparer ce liquide, on se sert d'un petit ballon dont le bouchon laisse passer deux tubes plongeant jusqu'au milieu, et par lesquels on fait arriver simultanément un courant de fluorure d'allyle et un courant de chlore qu'on maintient en léger excès. Les deux gaz se combinent avec développement de chaleur. On refroidit le ballon dans un bain à 15°. Le liquide qui se forme dissout l'excès de chlore en se colorant en vert. A la fin de l'opération, on a soin de prolonger le courant de fluorure d'allyle en agitant et chauffant légèrement jusqu'à décoloration du liquide. On distille le produit de la réaction, qui passe entièrement à 122-123°.

Le liquide qu'on obtient est incolore. Son odeur et sa saveur sont analogues à celles du dérivé bromé. Sa densité à 18° est 1,327. Sa densité de vapeur, 4,495 (densité théorique, 4,51).

Ce corps a pour formule $C^3H^5FlCl^2$.

L'iode ne réagit pas sur le fluorure d'allyle.

Le fluor donne lieu à une décomposition violente avec dépôt de charbon. P. A.

Sur les propylamines et quelques-uns de leurs dérivés ; F. CHANCEL (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 756). — Les propylamines ont été préparées par le procédé suivant :

Le chlorure de propyle a été traité par de l'ammoniaque aqueuse en proportion sensiblement équimoléculaire, avec un léger excès; l'ensemble a été additionné d'alcool en quantité suffisante pour tout dissoudre. La réaction se fait complètement en matras scellé, en chauffant pendant une dizaine d'heures à 100-110°. Le produit de la réaction, traité par la soude, donne les trois bases libres, que l'on sèche et que l'on rectifie. Quand les bases sont bien sèches, on arrive à les séparer assez exactement par une série de rectifications successives, et à n'avoir qu'une faible quantité de portions intermédiaires.

Pour avoir la monopropylamine pure, on peut employer l'action de l'éther oxalique, qui donne la dipropyloxamide ; mais on peut également passer par l'oxalate acide de monopropylamine qui cristallise en aiguilles.

Il renferme 1/2 molécule d'eau de cristallisation ; à 18° 100 parties d'eau dissolvent 14,8 parties de sel : il est peu soluble dans l'alcool.

L'oxalate acide de dipropylamine, qui cristallise anhydre en grandes aiguilles plates, est également un très bon moyen d'avoir la dipropylamine pure ; à 19°, 100 parties d'eau dissolvent 5 parties de sel : il est encore moins soluble dans l'alcool que le précédent.

On retire facilement de ce sel la dipropylamine pure, qui bout à 110° sous la pression de 764 millimètres.

Acide propyloxamique. — Lorsqu'on verse de l'éther oxalique dans un mélange à peu près à volumes égaux de monopropylamine et d'eau, on a immédiatement un précipité de dipropyloxamide, mais ce corps n'est pas le seul produit de la réaction ; même quand on a soin de ne faire agir l'éther oxalique que par petites portions et en refroidissant, il se fait toujours en notable proportion du propyloxamate et de l'oxalate de monopropylamine.

Si, dans les eaux-mères qui ont abandonné la dipropyloxamide, on verse à chaud du chlorure de calcium, on a un précipité d'oxalate de calcium ; on filtre à chaud, et par refroidissement on a une cristallisation de propyloxamate de calcium. Pour avoir l'acide propyloxamique libre, il suffit de traiter ce sel par l'acide chlorhydrique et d'épuiser à plusieurs reprises par l'éther. Par évaporation de ce dernier, l'acide propyloxamique cristallise en longues aiguilles blanches ressemblant à de l'amiante ; il fond à 109-110° et se sublime aux environs de la même température ; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel de calcium* donne deux hydrates ; l'un avec 2 molécules d'eau, est seul stable. On l'obtient en laissant refroidir lentement une solution moyennement concentrée. Si, au contraire, on refroidit brusquement une solution concentrée, on a un sel renfermant 3 molécules d'eau, mais qui perd facilement 1 molécule d'eau, en donnant le sel précédent.

Le propyloxamate de calcium, assez soluble dans l'eau chaude, l'est peu dans l'eau froide (1,4 0/0 à 17°).

Acide propylamido-acétique. — On chauffe dix heures à 100-110° un mélange de propylamine et de bromacétate d'éthyle. On saponifie par la baryte. On élimine celle-ci par l'acide sulfurique, et l'acide bromhydrique par l'hydrate d'argent.

On purifie l'acide en passant par le sel de cuivre.

Cet acide est en aiguilles sublimables, très solubles dans l'eau, dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le chloroplatinate est très soluble dans l'eau.

Le sel de cuivre, en cristaux mamelonnés, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. P. A.

Recherches sur quelques principes sucrés; J. FOGH (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 920). — MM. Berthelot et Matignon, en comparant la chaleur de combustion de l'érythrite et de la mannite avec celles de la glycérine, du glycol et de l'alcool méthylique, ont montré que ces valeurs augmentent suivant une progression régulière avec l'accroissement de l'atomicité dans l'alcool. En moyenne, la chaleur de combustion augmente de 133^{Cal} par la fixation de CH.OH.

L'auteur a déterminé les chaleurs de combustion sur les nombreux corps découverts par M. E. Fischer, l'expérience étant faite sur les échantillons mêmes fournis par M. Fischer.

Glucoheptite $C^7H^{16}O^7$.

Chaleur de combustion :

deux combustions. Moyenne pour 1 gramme..... $+3966^{cal},5$

Chaleur de formation :

C^7 (diamant) $+ H^{16} + O^7 = C^7H^{16}O^7$ cristallisé..... $+ 370^{Cal},9$

Glucoheptose $C^7H^{14}O^7$.

Chaleur de combustion :

deux combustions. Moyenne pour 1 gramme ..... $+3732^{cal},8$

Chaleur de formation :

C^7 (diamant) $+ H^{14} + O^7 = C^7H^{14}O^7$ cristallisé..... $+ 359^{Cal},2$

Lactone de l'acide glucoheptonique $C^7H^{12}O^7$.

Chaleur de combustion :

deux combustions. Moyenne pour 1 gramme..... $+3491^{cal},8$

Chaleur de formation :

C^7 (diamant) $+ H^{12} + O^7 = C^7H^{12}O^7$ cristallisé..... $+ 347^{Cal},5$

Ces trois corps, très bien cristallisés, représentent dans une même série l'alcool, l'aldéhyde (ou le sucre) et l'acide monobasique déshydraté; les chaleurs de formation diminuent régulièrement de $11^{Cal},7$ en raison de la perte successive de H^2. La chaleur dégagée par la fixation de H^2 sur l'aldéhyde est de $13^{Cal},5$ pour le glucose et de $11^{Cal},7$ pour le glucoheptose, ce qui concorde; entre l'alcool éthylique et l'aldéhyde la différence, d'après M. Berthelot.

est de $14^{Cal},0$. Enfin, en comparant les chaleurs de combustion, on a :

	Chaleur de combustion.	Différence.
	Cal	Cal
Mannite	728,5	112,7
Glucoheptite	841,2	
Glucose	673,0	110,9
Glucoheptose	783,9	

La différence constante pour CH^2O est bien celle observée par MM. Berthelot et Matignon. Il en est de même pour les lactones.

Lactone de l'acide glucooctonique $C^8H^{14}O^8$.

Chaleur de combustion :
deux combustions. Moyenne pour 1 gramme ..... $+3518^{cal},7$
Chaleur de formation :
C^8 (diamant) $+ H^{14} + O^8 = C^8H^{14}O^8$ cristallisé ..... $+ 400^{Cal},2$

soit $110^{Cal},6$ de plus que la lactone $C^7H^{12}O^7$.

Lactone de l'acide mannonique droit $C^6H^{10}O^6$.

Chaleur de combustion pour 1 gramme ..... $+3477^{cal},8$
Chaleur de formation ..... $+ 292^{Cal},1$

Lactone de l'acide mannonique gauche $C^6H^{10}O^6$.

Chaleur de combustion pour 1 gramme ..... $+3465^{cal},7$
Chaleur de formation ..... $+ 294^{Cal},2$

Lactone de l'acide gulonique gauche $C^6H^{10}O^6$.

Chaleur de combustion pour 1 gramme ..... $+3455^{cal},8$
Chaleur de formation ..... $+ 295^{Cal},8$

Ces trois lactones donnent sensiblement le même nombre, comme il arrive en général pour les corps de même fonction.

Les mêmes relations générales reparaissent lorsque l'on compare les chaleurs de combustion de deux acides bibasiques dont la composition diffère de CH^2O.

Acide mucique isomère (*acide allomucique*) $C^6H^{10}O^8$:

Chaleur de combustion :
deux combustions. Moyenne pour 1 gramme ..... $+2358^{cal},8$
Chaleur de formation ..... $+ 416^{Cal},3$

Acide trioxyglutarique inactif $C^5H^8O^7$:

Chaleur de combustion pour 1 gramme ..... $+2163^{cal},7$
Chaleur de formation ..... $+ 358^{Cal},2$

Sur l'essence de Licari kemali ; Ph. BARBIER (*C R.*, 1892, t. **114**, p. 674). — M. Morin a retiré de cette essence un corps $C^{10}H^{18}O$; l'auteur a repris l'étude de ce composé. C'est un liquide incolore, légèrement huileux, bouillant à 199-200°. Les densités, à 0° et à 15°,4, sont $D_0 = 0,8819$, $D_{15,4} = 0,8662$.

Son pouvoir rotatoire, à la température de 15°,4, est $[\alpha]_D = 18°21'$. Les indices de réfraction sont :

$$n_r = 1,4635, \qquad \lambda_r = 645,0,$$
$$n_b = 1,4775, \qquad \lambda_b = 452,6,$$

à la température de 15°,4.

Traité par l'acide chlorhydrique sec, ce *licaréol* $C^{10}H^{18}O$, donne un dichlorhydrate $C^{10}H^{18}Cl^2$, liquide bouillant à 155-157° sous une pression de $0^m,039$. Ses densités, à 0° et à 19°,5, sont respectivement $D_0 = 1,0447$, $D_{19,5} = 1,0246$.

Les indices de réfraction sont, pour le rouge et le bleu,

$$n_r = 1,4789, \qquad \lambda_r = 645,0,$$
$$n_b = 1,4926, \qquad \lambda_b = 452,6,$$

à la température de 17°,2.

Ce dichlorhydrate, mis à l'ébullition avec une dissolution d'acétate de potassium dans l'acide acétique cristallisable, perd rapidement son chlore ; il y a élimination d'un atome de chlore à l'état d'acide chlorhydrique, tandis que l'autre atome est remplacé par le résidu acétique, donnant ainsi l'éther acétique d'un alcool monoatomique :

$$C^{10}H^{18}Cl^2 + 2CH^3COOK = C^{10}H^{17}O.CO.CH^3 + CH^3COOH + 2KCl.$$

Ce même acétate prend naissance lorsqu'on chauffe le licaréol en vase clos pendant huit heures, à la température de 140°, en présence de l'anhydride acétique. Sa composition est exprimée par la formule $C^{10}H^{17}O.CO.CH^3$. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant entre 241 et 243° et présentant une densité à 0°, de 0,9298.

Dans cette réaction, il se forme, en outre, un éther-oxyde répondant à la formule $(C^{10}H^{17})^2O$. C'est un liquide visqueux, incolore, bouillant à 320° avec un commencement de décomposition.

A côté de ces deux corps, on observe la présence d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, bouillant entre 176 et 178°.

On a préparé les éthers suivants :

1° Licarylméthylique, $C^{10}H^{17}O.CH^3$, liquide bouillant entre 189 et 192°.

2° Licaryléthylique, $C^{10}H^{17}O.C^2H^5$, liquide bouillant aux environs de 210°, difficile à séparer complètement du licaréol.

Le licaréol est vivement attaqué par le mélange chromique, et, parmi les produits d'oxydation, il se forme un composé répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$.

Ce corps, que l'on peut appeler *licaréone*, est un liquide bouillant entre 188 et 190°, d'une densité à 0° de 0,8913 ; son odeur, très pénétrante, est totalement différente de celle du licaréol. Il ne se combine pas au bisulfite de sodium ; mais il réduit la dissolution alcoolique d'azotate d'argent ammoniacal et se combine à l'hydroxylamine en donnant une oxime liquide.

Tous ces résultats définissent nettement la fonction chimique du licaréol ; en effet :

1° La formation des éthers licarylméthylique et licaryléthylique établit la nature alcoolique de cette substance ;

2° La réaction de l'acide chlorhydrique, qui donne lieu à un dichlorhydrate, montre que cet alcool renferme une liaison éthylénique ;

3° Enfin, sa transformation en licaréone, dont la nature acétonique n'est pas douteuse, indique que cet alcool incomplet doit être rangé dans la catégorie des alcools secondaires.

L'éther acétique décrit plus haut et qu'on a obtenu, soit au moyen du dichlorhydrate, soit par l'action de l'anhydride acétique sur le licaréol, ne peut être considéré comme l'éther licarylacétique. En effet, les alcools $C^{10}H^{18}O$ fournissent généralement des éthers acétiques dont les points d'ébullition sont placés 12 ou 15° plus haut que ceux des alcools correspondants ; tandis que l'acétate dont il est question présente une différence de 44°. Cette anomalie est l'indice d'une isomérisation provoquée par l'influence simultanée de l'anhydride acétique et de la température. Ce qui le prouve, c'est que la saponification de cet éther donne, non le licaréol primitif, mais un nouvel alcool isomérique, bouillant à 226-227°. P. A.

Sur la pinnaglobine : une nouvelle globuline ; A.-B. GRIFFITHS (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 840). — La pinnaglobine a été retirée du sang d'un mollusque, *Pinna squamosa*. Cette globuline possède les mêmes propriétés d'oxygénation et de désoxygénation que l'hémoglobine et l'hémocyanine.

Pour la préparer, on laisse coaguler une quantité suffisante de sang.

Après avoir déplacé le caillot, le sérum, qui contient toute la

pinnaglobine, est traité par l'alcool ; ce réactif dissout l'urée et les matières grasses qui existent dans le sang de *Pinna squamosa*. Le précipité (de l'alcool) est dissous dans une solution diluée de sulfate de magnésium ; la solution est alors saturée avec $MgSO^4$, et elle est filtrée. Le précipité est lavé avec une solution saturée de $MgSO^4$, et il est alors dissous dans l'eau. Le précipité se dissout à cause de la présence d'une petite quantité de $MgSO^4$ qui adhère au précipité. La solution est chauffée à 56°, afin de coaguler quelques matières albuminoïdes qui se coagulent à cette température, et l'alcool est ajouté au filtratum tant qu'un précipité se forme. Après la filtration, le précipité est lavé à plusieurs reprises avec l'eau ; il est alors séché à 60°, et enfin dans le vide.

La moyenne de six analyses assigne à ce produit la formule

$$C^{721}H^{985}Az^{183}MnS^4O^{210}.$$

La pinnaglobine, comme l'hémocyanine, a une composition bien uniforme. Elle existe à deux états analogues à ceux de l'hémoglobine et de l'hémocyanine, c'est-à-dire à l'état d'oxypinnaglobine et de pinnaglobine réduite ou pinnaglobine dénuée d'oxygène actif.

La pinnaglobine se combine avec le méthane, l'acétylène et l'éthylène :

CH^4 + pinnaglobine est une combinaison verdâtre ;

C^2H^2 + pinnaglobine est une combinaison grisâtre ;

C^2H^4 + pinnaglobine est une combinaison rougeâtre.

Ces combinaisons sont en apparence bien stables ; elles se dissocient dans le vide.

L'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote ne se combinent pas à la pinnaglobine.

100 grammes de pinnaglobine absorbent 162 centimètres cubes d'oxygène.

La pinnaglobine et l'oxypinnaglobine ne donnent pas de spectre d'absorption.

Le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -61°$. P. A.

Contribution à l'étude des procédés de dosage de l'acide urique ; E. DEROIDE (*Thèse de Lille*, 1891, p. 64).—I. Les procédés fondés sur la précipitation de l'acide urique au moyen de l'acide chlorhydrique (Heintz, *Pogg. annal*, t. **70**, p. 122, et *Ann. Chem.*, t. **180**, p. 179) ou de l'acide acétique cristallisable (Esbach) doivent être absolument rejetés. La précipitation est toujours incomplète. De plus, la quantité d'acide urique qui échappe au dosage peut varier dans des limites très étendues,

selon la nature de l'urine mise en traitement. L'emploi du coefficient de correction, établi par Zabelin (*Ann. Chem.*, suppl., t. 9, p. 313) et par Schwanert (*Ibid.*, t. 126, p. 256), est, pour cette raison, tout à fait illusoire. C'est ce que l'auteur établit nettement par une double série de dosages d'acide urique dans divers échantillons d'urine au moyen du procédé de Heintz (ou d'Esbach) et du procédé très précis de Salkowski-Ludwig.

II. — Le procédé de Salkowski, perfectionné par Ludwig, donne des résultats très précis (Salkowski, *Die Lehre vom Harn*, Berlin, 1882, p. 96; Ludwig, *Wien. med. Jahrb.*, 1881, p. 597). Il consiste à précipiter l'acide urique sous la forme d'un urate double d'argent et de magnésie, qui est lavé à l'eau ammoniacale et décomposé ensuite par le sulfure de sodium. On obtient ainsi une dissolution d'urate de sodium qui, acidifiée par de l'acide chlorhydrique et concentrée jusqu'à un petit volume, laisse déposer par refroidissement l'acide urique. Ce dernier est lavé, séché et pesé.

L'auteur a d'abord apporté au manuel opératoire diverses modifications avantageuses, dont le détail ne peut être donné ici. Il a déterminé également un coefficient de correction pour compenser l'erreur due à la solubilité de l'acide urique dans les eaux-mères lors de la dernière précipitation, et dans les eaux de lavage. Ce coefficient a été établi directement en recueillant les eaux-mères et les eaux de lavage de 17 opérations conduites dans des conditions identiques et en dosant l'acide urique contenu dans ces liquides, préalablement concentrés à basse température. La perte s'est trouvée être de $1^{mgr},9$ pour chaque opération, avec un volume moyen de 60 centimètres cubes pour les eaux-mères et les eaux de lavage.

L'auteur s'est assuré ensuite que, malgré sa complication et les précautions minutieuses qu'il exige, le procédé de Salkowski-Ludwig donne des résultats remarquablement constants, comparables à eux-mêmes. Dans 18 doubles déterminations, l'écart entre deux dosages successifs portant sur une même urine a été, au maximum, de 2 milligrammes pour 100 milligrammes d'acide urique. La quantité d'acide que l'on peut ainsi isoler dépasse souvent de 25 à 50 0/0 celle que fournit la précipitation directe de l'urine au moyen de l'acide chlorhydrique; et il est permis de croire que la précipitation est totale, puisque en opérant sur des dissolutions alcalines d'acide pur, on retrouve environ 98,3 0/0 de l'acide dissous.

III. — L'auteur a étudié en outre un procédé plus simple dû à M. Haycraft (*Zeit. Analyt. Chem.*, 1886, p. 165) et perfectionné par Herrmann (*Zeit. physiol. Chem.*, t. 12, p. 496). Il consiste à

dissoudre le précipité d'urate argentique dans l'acide nitrique et à doser l'argent combiné au moyen d'une liqueur de sulfocyanate alcalin en présence de l'alun de fer. M. Haycraft admet que le précipité contient un atome d'argent pour une molécule d'acide urique, tandis que M. Salkowski (*Ibid.*, t. **14**, p. 30) conclut de ses déterminations que ce rapport est variable selon la nature de l'urine, la quantité d'acide urique, etc.

En faisant par ce procédé légèrement modifié des dosages d'acide urique dans l'urine ou dans des dissolutions d'acide urique pur, l'auteur établit d'abord la constance des résultats considérés en eux-mêmes. L'écart entre deux déterminations successives, est le plus souvent nul, et toujours inférieur à 2 milligrammes pour 100 milligrammes d'acide urique. De plus, le procédé est d'une exécution facile et rapide.

Dans les dissolutions d'acide urique pur on retrouve sensiblement les quantités dissoutes, et les résultats concordent ici avec ceux que fournit le procédé de Salkowski-Ludwig ; en d'autres termes, le précipité contient bien un atome d'argent pour une molécule d'acide urique. Il n'en est plus de même pour l'urine. Ici, le procédé volumétrique donne en moyenne 22 0/0 (de 6,7 à 35 0/0) d'acide urique en plus que le procédé pondéral. Pour trois molécules d'acide urique, le précipité contient, non pas trois atomes d'argent comme l'admet M. Haycraft, mais de 3,21 à 3,98 atomes. La discussion des résultats conduit l'auteur à admettre que dans la précipitation, telle que l'opère M. Haycraft, le rapport entre l'acide urique et l'argent est constant, et que le surplus d'argent fourni par le dosage doit être attribué à la précipitation simultanée, en milieu ammoniacal, de corps du groupe xanthique.

Finalement l'auteur attribue aux résultats fournis par le procédé Haycraft-Herrmann une signification analogue à celle des résultats que fournit le procédé de dosage de l'urée d'après Liebig-Pflüger. On sait que ce procédé donne, non pas la quantité d'urée, mais celle de l'azote total exprimé en urée (Pflüger et Bohland, *Pflüger's Arch.*, t. **32**, p. 423). De la même manière, la méthode de Salkowski-Ludwig donnerait l'acide urique vrai, celle de Haycraft-Herrmann fournissant au contraire des renseignements sur un groupe de substances azotées, acide urique, corps xantiques, etc.

M. H.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 1er JUIN 1892.

Présidence de M. LEBEL.

Sont nommés membres de la société :

MM. COINTREAU, Georges TITE, Jean TILLY, PIVOT.

M. DUPONT a appliqué à la préparation de la méthylbenzoylanilide la réaction donnée par M. Pictet pour l'obtention des amines secondaires dans la série aromatique. Il a constaté que ce procédé qui fournit de bons rendements pour la méthylation de la formanilide et de l'acétanilide lui a donné un résultat absolument négatif.

M. BÉHAL expose les résultats des recherches qu'il a entreprises avec M. Desgrez pour obtenir des dérivés organiques dans lesquels le soufre se comporterait comme élément tétravalent. Les auteurs ont essayé sans succès de produire le thionyle, SO, par l'action de l'argent en poudre sur le chlorure de thionyle; il ne se produit dans ce cas que de l'acide sulfureux, du chlorure et du sulfure d'argent; cette même réaction tentée en présence de la benzine n'a produit que de l'oxyde de diphénylsulfine $C^6H^5\text{-}S(=O)\text{-}C^6H^5$.

Ils n'ont pas été, jusqu'ici, plus heureux dans la préparation qu'ils ont tentée des corps analogues aux hydrocarbures saturés par l'action de l'argent, du zinc et même du sodium sur l'iodure de triméthylsulfine; dans tous les cas ils n'ont obtenu que de l'iodure et du sulfure de méthyle. Dans toutes ces réactions le soufre tend à revenir à l'état bivalent; le zinc éthyle, par exemple, donne du mercaptanate de zinc éthyle $C^2H^5\text{-}S\text{-}ZnC^2H^5$.

MM. BÉHAL et DESGREZ se proposent de poursuivre cette étude.

M. LE BEL fait une communication sur les changements de signe du pouvoir rotatoire et sur quelques nouvelles observations se rapportant aux chlorhydrines secondaires.

SÉANCE DU 10 JUIN 1892.

Présidence de M. LEBEL.

MM. BÉHAL et AUGER ont obtenu dans l'action du chlorure de maloxyle sur l'éthylbenzène, à côté de la β-dicétone, un carbure, le méta-diéthylbenzène dont la constitution a été établie par oxydation. C'est un fait de l'ordre de ceux que MM. Friedel et Crafts ont observé dans l'action du chlorure d'aluminium sur les carbures aromatiques à température élevée. Ici, la réaction s'étant effectuée dans la glace, le groupement éthyle s'est détaché, et on a obtenu du benzène et du diéthylbenzène.

M. MOUREU indique un nouveau procédé de préparation de l'acide acrylique qui consiste à traiter l'acide β-chloro- ou bromo-propionique par une lessive alcaline à l'ébullition. Les rendements atteignent 80 0/0 de la théorie. Il a obtenu le chlorure d'acryle bouillant à 75-76° par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acrylate de sodium. L'anhydride acrylique préparé en faisant réagir le chlorure d'acryle sur l'acrylate de sodium distille avec polymérisation partielle à 95-100° dans le vide. L'auteur a obtenu, par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure d'acryle, l'amide acrylique bien cristallisée et fondant à 84-85°, puis se solidifiant brusquement à 150-155° et donnant vraisemblablement un polymère.

L'aniline réagissant sur le chlorure d'acryle fournit l'acrylaniline fondant à 104-105°.

M. FIQUET a étudié l'action des aldéhydes en général sur l'acide cyanacétique et a obtenu des produits de condensation dont il donne les propriétés, ainsi que celles de leurs dérivés.

Ces corps, sous l'influence de la chaleur, perdent de l'acide carbonique et se transforment en nitriles non saturés.

L'auteur a préparé le nitrile cinnamique, ainsi que les nitriles méthylcinnamiques ortho, méta, para, le nitrile cinnaméthylacrylique et le nitrile crotonique.

M. GUERBET donne un procédé de préparation de l'acide campholique qui consiste à précipiter par l'acide carbonique la solution alcaline obtenue en reprenant par l'eau un mélange de camphre, de camphre sodé et de bornéol sodé chauffé à 280°. L'acide campholique est purifié par cristallisation dans l'alcool ; le rendement est de 20 0/0 du poids du camphre employé.

L'acide campholique se comporte à l'égard des indicateurs colo-

rés comme le fait l'acide camphorique; il agit comme un acide monobasique avec la phtaléine du phénol et avec le tournesol, qu'il vire au rouge vineux ; il est précipité par l'acide carbonique et ne fait pas virer l'orangé n° 3 Poirrier. Son sel ammoniacal perd de l'ammoniaque à la température ordinaire ; l'eau le dissocie partiellement ; pour l'obtenir, il est nécessaire de faire agir le gaz ammoniac sec sur la solution éthérée de l'acide campholique.

L'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle, transforment l'acide campholique en anhydride campholique $\frac{C^{10}H^{17}O}{C^{10}H^{17}O}>O$, bouillant à 200-210° sous une pression de 2 centimètres.

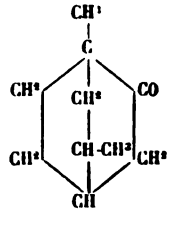
Ce corps cristallise dans l'alcool fort en petites paillettes qui fondent à 56°, sont insolubles dans l'eau et les alcalis. Il est transformé lentement en acide campholique par ébullition avec une solution aqueuse de potasse, et rapidement avec une solution alcoolique. Dans ce dernier cas, il se fait un peu d'éther éthylcampholique.

L'éther éthylcampholique $C^{10}H^{17}OOC^2H^5$ a été préparé par l'iodure d'éthyle et le campholate d'argent. On l'obtient plus facilement au moyen du chlorure de campholyle et de l'alcool absolu. C'est un liquide incolore qui bout à 219-220°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, n'est saponifié ni par la potasse aqueuse ni par la potasse alcoolique.

Tous ces faits sont en faveur de la manière de voir de M. Friedel, qui fait de l'acide campholique un alcoolcétone dont l'oxhydrile aurait des propriétés acides à cause du voisinage de CO.

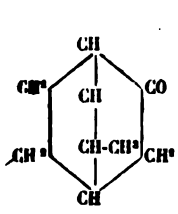
M. Haller, dans le but de vérifier la fonction alcool-cétone de l'acide campholique, l'a traité par l'isocyanate de phényle ; mais au lieu d'avoir une uréthane, il se dégage de l'acide carbonique et il se fait une anilide ; on ne peut donc rien conclure de cette expérience relativement à la constitution de l'acide campholique.

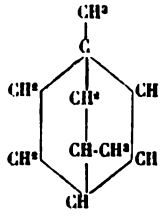
M. Bouveault expose les considérations qui l'ont conduit à admettre l'existence dans le camphre d'une double chaîne hexaméthylénique ; il propose pour ce corps la formule nouvelle

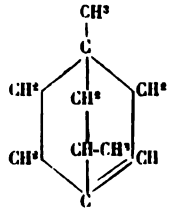


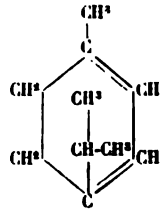
Cette constitution du camphre s'accorde parfaitement avec celle que M. Friedel admet pour l'acide camphorique et avec toutes les réactions du camphre et de ses dérivés.

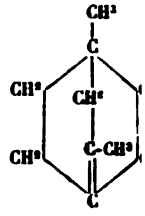
M. Bouveault a déduit de cette formule celles d'un certain nombre de composés, parmi lesquelles :


Phorone.


Camphène actif.


Térébenthène.


Terpilène.


Térébène.

Ces diverses formules ont l'avantage de rendre compte de l'existence ou de la non-existence du pouvoir rotatoire.

M. Haller indique les raisons pour lesquelles il admet dans la formule du camphre l'existence d'une double liaison.

M. Bertrand, ayant trouvé le xylose comme produit constant de dédoublement des matières incrustantes chez les végétaux angiospermes, a été conduit à l'étude des propriétés qui permettent de caractériser ce sucre important, surtout quand on ne dispose que de très petites quantités de matière.

M. Sabatier expose les résultats des recherches qu'il a entreprises avec M. Senderens sur l'action de l'oxyde azotique sur les métaux et les oxydes métalliques ; il insiste particulièrement sur l'oxydation par ce gaz, à la température de 150 à 200°, des métaux divisés réduits de leur oxyde par l'hydrogène, tels que le nickel, le cobalt, le fer, le cuivre et l'antimoine.

En passant en revue les réactions de l'oxyde azotique sur les principaux oxydes inférieurs, M. Sabatier fait ressortir les différences qui existent entre ces phénomènes d'oxydation par le bioxyde d'azote et ceux qui seraient dus à l'action de l'oxygène provenant de sa décomposition, et montre que ce gaz peut agir comme réducteur sur certains peroxydes, tels que l'acide chromique, l'oxyde d'argent, le bioxyde de manganèse et le bioxyde de plomb, ce qui est en concordance absolue avec les données thermochimiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 74. — Préparation et purification des propylamines ; par M. F. CHANCEL.

M. Malbot a déjà étudié l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure de propyle en tubes scellés (1) ; il a constaté que, même à 160°, l'action n'était pas complète après plus de douze heures de chauffe, et que, dans ce cas, il se produisait principalement de la tripropylamine. J'ai fait également agir l'ammoniaque aqueuse en quantité sensiblement équimoléculaire sur le chlorure de propyle, mais en mettant suffisamment d'alcool pour dissoudre le tout ; j'ai d'abord constaté que la réaction se faisait lentement à froid ; au bout de quatre mois, le tiers du chlorure de propyle a réagi. A chaud, la réaction est rapide ; si l'on chauffe en matras scellé une dizaine d'heures à 100-110°, le chlorure de propyle réagit complètement, et, au lieu d'obtenir principalement de la tripropylamine, j'ai obtenu les bases à peu près dans les proportions suivantes : 45 0/0 de monopropylamine, 35 0/0 de dipropylamine et 20 0/0 de tripropylamine.

M. Vincent, qui a préparé les propylamines au moyen de l'iodure de propyle et de l'ammoniaque alcoolique (2), a indiqué une méthode de séparation et de purification des trois bases ; la méthode que je vais exposer s'en écarte notablement, quoique ayant quelques points communs.

Après avoir retiré des matras les produits de la réaction, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour saturer l'alcalinité due à la faible quantité d'ammoniaque mise en excès, on distille au bain-marie pour récupérer l'alcool ; par refroidissement, on a du sel ammoniac que l'on sépare à la trompe ; on évapore de nouveau, et de nouveau on sépare du sel ammoniac ; on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait un sirop ou une gelée, il ne reste plus alors que très peu de sel ammoniac. Le mélange des chlorhydrates de propylamines est traité par la soude et distillé. Il est commode de mettre un rectificateur et de se servir de l'appareil imaginé par M. Duvillier, qui a été présenté à la Société chimique dans sa

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 6e série, t. **13**, p. 340.
(2) *Comptes rendus*, t. **103**, p. 208.

séance du 2 mars 1892. Il se dégage d'abord une faible quantité d'ammoniaque ; puis, grâce au rectificateur, la monopropylamine distille presque sèche. Quand l'eau commence à distiller, elle n'entraîne plus avec elle que les bases supérieures, qui y sont peu solubles et que l'on sépare au moyen du robinet de l'appareil. A la fin il ne distille plus que de l'eau dissolvant un peu de propylamines. Ce procédé a l'avantage de séparer en grande partie la monopropylamine des deux autres et de donner du premier coup des bases renfermant peu d'eau et faciles à sécher sur la potasse. Par deux rectifications successives avec un tube Le Bel, on arrive ensuite à séparer les bases assez exactement, les portions passant à des températures intermédiaires n'étant qu'en faible quantité.

Pour avoir la monopropylamine pure, on peut employer, comme l'a fait M. Vincent, l'action de l'éther oxalique, qui donne la dipropyloxamide, facile à purifier par cristallisation. On peut également employer l'oxalate acide de monopropylamine. Il cristallise bien en aiguilles plates ou en lames ; 100 parties d'eau à 18° dissolvent 14,8 parties de sel ; 100 parties d'alcool n'en dissolvent que 0,6 à la même température. Il renferme une demi-molécule d'eau, qu'il perd facilement à 110°.

A l'analyse, $0^{gr},754$ de matière ont perdu à 110° $0^{gr},044$ d'eau, et, traitée ensuite par la potasse dans l'appareil de Schlœsing pour le dosage de l'ammoniaque, la base qui a distillé a saturé 0,0048 équivalents d'acide sulfurique, ce qui correspond à

	Calculé pour $AzH^2C^3H^7(CO^2H)^2 + 0,5H^2O$.	Trouvé.
Eau 0/0.....	5.70	5.84
Base 0/0.....	37.34	37.56

Le picrate de monopropylamine cristallise mal dans l'eau ; il donne très facilement des solutions sursaturées, c'est pourquoi il n'est pas commode à employer pour la purification de la monopropylamine. Ce sel fond à 135°.

A l'analyse, $0^{gr},4515$ ont donné $71^{cc},5$ d'azote à 19° sous la pression de 754 millimètres, ce qui correspond à

	Calculé.	Trouvé.
Azote 0/0.....	19.11	18.81

Le moyen le plus pratique pour avoir la dipropylamine pure consiste à en faire l'oxalate acide, qui cristallise très bien en grandes aiguilles plates ; à 17°, 100 parties d'eau dissolvent 5 parties de sel ; à 18°, 100 parties d'alcool n'en dissolvent que 0,33 ; il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

A l'analyse, 0gr,565 ont été traités par la potasse, et la base chassée par une ébullition prolongée; l'acide oxalique mis ensuite en liberté par l'acide sulfurique a décoloré 26cc,1 d'une liqueur de permanganate de potasse équivalant à 1018 grammes d'acide oxalique par litre.

	Calculé pour $(C^3H^7)^2AzH(CO^2H)^2$.	Trouvé.
Acide oxalique.....	47.12	47.03

J'ai préparé au moyen de cet oxalate, purifié par cristallisations successives, de la dipropylamine pure qui, desséchée d'abord sur la potasse et ensuite sur le sodium, a distillé entièrement de 109°,9 à 110°, sous la pression de 764mm,7.

Le picrate de dipropylamine est assez peu soluble dans l'eau; à 19°, 100 parties d'eau dissolvent 2,2 parties de sel; mais il est difficile de l'obtenir cristallisé, parce qu'il fond sous l'eau à la température de 43°, et il reste en surfusion à la température ordinaire. Une fois sec, il ne fond plus qu'à 75°.

A l'analyse, 0gr,530 ont donné 77cc,5 d'azote à 20° sous la pression de 754 millimètres, ce qui correspond à

	Calculé.	Trouvé.
Az 0/0.....	16.97	16.68

L'oxalate acide de tripropylamine est beaucoup trop soluble pour pouvoir servir à purifier la base. Le picrate, qui, par refroidissement d'une solution chaude saturée, cristallise très bien en longues aiguilles jaunes, peut, au contraire, donner une base pure. Il est très peu soluble dans l'eau; à 18°, 100 parties d'eau dissolvent 0,3 parties de sel, et à 19° 100 parties d'alcool à 94° en dissolvent 4,4 parties.

A l'analyse, 0gr,459 ont donné 61 centimètres cubes d'azote mesurés à 19° sous la pression de 751 millimètres, ce qui correspond à

	Calculé.	Trouvé.
Az 0/0.....	15.05	15.09

En résumé, on peut facilement préparer les trois propylamines par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure de propyle, pourvu que l'on mette assez d'alcool pour dissoudre le tout. Les bases sèches peuvent être séparées assez exactement par des rectifications successives, et, pour terminer leur purification, on isole la base primaire à l'état de dipropyloxamide ou d'oxalate acide; la base secondaire à l'état d'oxalate acide, et la base tertiaire à l'état de picrate.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille, laboratoire de M. Duvillier.)

N° 75. — Action de l'éther oxalique sur la monopropylamine aqueuse. Acide monopropyloxamique ; par M. F. CHANCEL.

Quand on verse de l'éther oxalique dans un mélange à peu près à volumes égaux de monopropylamine et d'eau, on a immédiatement un précipité de dipropyloxamide, mais ce corps n'est pas le seul produit dans la réaction, même quand on a soin de ne faire agir l'éther oxalique que par petites portions et en refroidissant; il se fait toujours, en notable proportion, du propyloxamate et de l'oxalate de monopropylamine; on a donc les réactions indiquées par les équations suivantes :

$$2C^3H^7AzH^2 + (CO^2C^2H^5)^2 = 2C^2H^5OH + \begin{matrix} COAzH(C^3H^7) \\ | \\ COAzH(C^3H^7) \end{matrix}$$

$$2C^3H^7AzH^2 + (CO^2C^2H^5)^2 + H^2O = 2C^2H^5OH + \begin{matrix} COAzH(C^3H^7) \\ | \\ CO^2AzH^3(C^3H^7) \end{matrix}$$

$$2C^3H^7AzH^2 + (CO^2C^2H^5)^2 + 2H^2O = 2C^2H^5OH + \begin{matrix} CO^2AzH^3(C^3H^7) \\ | \\ CO^2AzH^3(C^3H^7) \end{matrix}$$

M. Berg (1) avait déjà montré que, dans l'action de l'éther oxalique sur la monoamylamine et sur les monobutylamines en présence de l'eau, il se forme également les corps correspondants.

Acide monopropyloxamique $\begin{matrix} CO\text{-}AzH(C^3H^7) \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$. — Si dans les eaux-mères qui ont abandonné la dipropyloxamide on verse du chlorure de calcium, on a un précipité formé d'un mélange d'oxalate et de propyloxamate de calcium; ce dernier étant assez soluble dans l'eau bouillante, on n'a qu'à filtrer à chaud; par refroidissement, le propyloxamate de calcium cristallise. Ce sel, ou son isomère l'isopropyloxamate, avait été déjà vu par MM. Duvillier et Buisine (2), dans leurs recherches sur les bases qui composent la triméthylamine commerciale. Pour avoir l'acide propyloxamique libre, il suffit de traiter le sel de calcium par l'acide chlorhydrique; on épuise ensuite à plusieurs reprises par l'éther; par évaporation de ce dernier, l'acide propyloxamique cristallise en longues aiguilles blanches ressemblant à de l'amiante. Il fond à 109-110° et se sublime aux environs de la même température. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

A l'analyse, 0gr,565 de matière ont fourni 54 centimètres cubes

(1) *Comptes rendus*, t. **111**, p. 606, et t. **112**, p. 437.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, 5e série, t. **23**, p. 312.

d'azote à la température de 19° sous la pression de 753mm,7, ce qui correspond à

	Calculé pour $C^5H^9AzO^3$.	Trouvé
Az 0/0.....	10.69	10.89

Propyloxamate de calcium. — Ce sel se présente sous deux états différents d'hydratation. Il cristallise soit avec 2 molécules, soit avec 3 molécules d'eau. La variété avec 2 molécules est seule stable, on l'obtient quand on laisse refroidir lentement une solution moyennement concentrée; on a ainsi de petits prismes brillants.

A l'analyse, 0gr,645 de matière ont abandonné à 120°, 0,068 d'eau et ont fourni 0gr,260 de sulfate de calcium, ce qui correspond à

	Calculé pour $(C^5H^8AzO^3)^2Ca + 2H^2O$.	Trouvé.
Eau 0/0.....	10.72	10.51
Calcium 0/0.....	11.90	11.85

Si l'on refroidit brusquement une solution concentrée de propyloxamate de calcium, on a une masse pâteuse qui à l'œil ne paraît pas cristalline, mais au microscope, on voit des filaments longs et d'une ténuité extrême. Ces cristaux perdent facilement une molécule d'eau, même au sein du liquide où ils ont pris naissance et se transforment en la variété précédente.

A l'analyse, 0gr,491 ont perdu à 120°, 0gr,073 d'eau, soit 14,78 0/0; la théorie demande 15,25 0/0 d'eau pour 3 molécules.

Le propyloxamate de calcium est assez soluble dans l'eau chaude, mais beaucoup moins à froid; à 17°, 100 parties d'eau dissolvent 1,38 parties de sel.

Le propyloxamate de baryum est très soluble et ne donne que des croûtes qui n'ont pas l'aspect cristallin.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille, laboratoire de M. Duvillier.)

N° 76. — Sur l'acide propylamidoacétique; par M. F. CHANCEL.

J'ai préparé ce corps par l'action de la monopropylamine sur le bromacétate d'éthyle. On verse peu à peu 1 molécule de bromacétate dans 3 molécules de base étendue de son poids d'eau; on constate un fort dégagement de chaleur. Après refroidissement on met en matras et on chauffe pendant une dizaine d'heures à 100-110°. Le produit de la réaction renferme alors du propylamidoacétate et du bromhydrate de propylamine; on traite l'ensemble par un excès de baryte, et par distillation on recueille la propyla-

mine mise en liberté. On précipite alors exactement la baryte par l'acide sulfurique; on se débarrasse de l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent en léger excès; cet excès qui est dissous par l'acide amidé, est ensuite précipité lui-même par l'hydrogène sulfuré, et l'on a ainsi une solution d'acide propylamidoacétique. Pour avoir l'acide pur, on en fait le sel de cuivre en mettant la solution de l'acide en digestion à une douce température avec de l'oxyde de cuivre hydraté récemment précipité. Le sel de cuivre, quoique très soluble, peut être purifié par cristallisations successives, et en le décomposant par l'hydrogène sulfuré, on a une solution d'acide propylamido-acétique pur.

Acide propylamidoacétique $CH^2AzH(C^3H^7)CO^2H$. — Cet acide est précipité par l'éther de sa solution alcoolique concentrée, ou bien cristallise par évaporation lente de l'alcool. Dans le premier cas, on a une poudre blanche; dans le second, on a des aiguilles. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Par la chaleur, il fond et se volatilise, mais en se décomposant partiellement.

A l'analyse, $0^{gr},475$ de matière ont fourni $48^{cc},5$ d'azote à 19°, sous la pression de $761^{mm},6$ et $0^{gr},502$ de matière ont donné 0,413 d'eau et 0,929 d'acide carbonique

	Calculé pour $C^5H^{11}AzO^2$.	Trouvé.
C^5	51.28	50.47
H^{11}	9.40	9.16
Az	11.97	11.76

Chlorhydrate d'acide propylamidoacétique. — L'acide propylamidoacétique s'unit à l'acide chlorhydrique pour donner un chlorhydrate soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par évaporation de sa solution aqueuse, il se dépose en grandes lames qui se superposent les unes aux autres.

Chloroplatinate d'acide propylamidoacétique. — C'est un sel fort soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il ne cristallise qu'en présence d'un excès de chlorure de platine, on a ainsi des prismes rouge orangé, qui paraissent clinorhombiques; il renferme 1 molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°.

A l'analyse, $0^{gr},550$ ont perdu 0,017 d'eau et $0^{gr},450$ donnèrent 0,131 de platine.

	Calculé pour $(C^5H^{11}AzO^2)^2PtCl^6 + H^2O$.	Trouvé.
H^2O	2.72	3.09
Pt	29.35	29.11

Chloraurate d'acide propylamidoacétique. — Ce sel paraît ne pas vouloir se former, même en présence d'un excès de chlorure d'or; on retrouve après évaporation lente, des lames qui sont du chlorhydrate de l'acide propylamidoacétique.

Propylamidoacétate de cuivre. — Nous avons vu comment on le préparait; il nous a permis de préparer l'acide propylamidoacétique pur. On l'obtient, soit en cristaux mamelonnés, soit en paillettes brillantes; il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 110°, il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on calcine ce sel, une notable quantité de cuivre est entraînée, de sorte qu'on ne peut l'analyser de cette façon; mais le cuivre est complètement précipité à l'état d'oxyde rouge par une solution de glucose en présence de soude et d'acide tartrique; en transformant ensuite l'oxyde rouge en oxyde noir, on peut facilement doser le cuivre.

A l'analyse, 0,530 ont perdu 0,058 d'eau, soit 10,94 0/0; la théorie pour 2 molécules d'eau indique 10,86.

0gr,472 de sel sec ont donné 0,303 d'eau et 0,698 d'acide carbonique et 0gr,649 de sel sec ont donné 0gr,172 d'oxyde noir de cuivre

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	40.62	40.33
Hydrogène	6.77	7.15
Cuivre	21.44	21.17

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille, laboratoire de M. Duvillier.)

N° 77. — Sur l'acide dibromogallique et les dibromogallates; par M. Alexandre BIETRIX.

L'acide dibromogallique, qui répond à la formule

$$C^6Br^2(OH)^3COOH$$

a été préparé pour la première fois par M. Grimaux. Ce chimiste l'obtint en triturant dans un mortier une partie d'acide gallique avec deux ou trois parties de brome; il se dégage de l'acide bromhydrique et la masse se décolore peu à peu. On reprend le résidu par deux ou trois fois son poids d'eau bouillante et on fait cristalliser.

Nous avons tâché de modifier ce procédé en évitant le dégagement insupportable de vapeurs de brome mélangées d'acide bromhydrique, qui se produit dans la réaction précédente. Nous avons d'abord ajouté l'acide gallique à une solution de brome dans le

sulfure de carbone. La combinaison se fait immédiatement et la chaleur dégagée dans la réaction suffit à provoquer l'ébullition du sulfure. L'opération est terminée lorsqu'on ne voit plus de fumées blanches d'acide bromhydrique se dégager par le col du ballon. On distille alors au bain-marie le sulfure de carbone, qui peut ainsi servir à une autre opération. Toutefois, le brome attaquant à chaud le sulfure de carbone pour donner un composé sulfuré jaune qui passe à la distillation, nous avons remplacé, dans cette opération, le sulfure de carbone par le chloroforme. La préparation marche très bien, et l'on trouve après distillation, dans le fond du ballon, l'acide dibromogallique, que l'on fait cristalliser.

Il faut avoir soin de le dissoudre dans le moins d'eau possible, et de le laisser très peu de temps au contact avec elle, car il s'altère rapidement. Aussi est-ce une bonne précaution de faire préalablement bouillir la quantité d'eau théoriquement nécessaire à la dissolution de l'acide, de l'additionner d'acide sulfureux, pour prévenir l'oxydation, et d'y projeter l'acide par petites portions. Dans ces conditions il se dissout assez rapidement pour qu'on puisse retirer le feu avant son altération, et comme il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, il se dépose rapidement de sa solution.

On obtient ainsi des aiguilles blanches ou très légèrement teintées en jaune, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Sous l'influence de la chaleur, elles s'altèrent très rapidement et fondent avec décomposition vers 139°. Les alcalis les colorent en rose avec une très grande facilité; leur solution éthérée donne avec l'eau de baryte une coloration bleu-indigo, que l'eau transforme en coloration rouge.

Nous avons déterminé la solubilité de l'acide dibromogallique dans l'eau, car cette détermination nous était nécessaire, pour le faire cristalliser rapidement. Voici le résultat obtenu :

100 grammes d'eau à 15° dissolvent $1^{gr},1$ d'acide dibromogallique.
100 grammes d'eau à 100° dissolvent 2,0 grammes d'acide dibromogallique.

Dibromogallates. — M. Grimaux n'a pas décrit les dibromogallates. Nous avons préparé quelques sels neutres de l'acide dibromogallique, répondant par conséquent aux formules générales

$$C^6Br^2(OH)^3COOM' \quad \text{ou} \quad [C^6Br^2(OH)^3COO]^2M'',$$

suivant que la base employée est monoatomique ou diatomique;

nous avons obtenu aussi des sels dimétalliques, répondant à la formule

$$(C^6Br^2(OH)^3COO)^2M''^2.$$

Ces préparations ont été faites en décomposant les acétates métalliques par l'acide dibromogallique. L'altérabilité des dibromogallates rend difficiles leur manipulation et surtout leur conservation. La plupart se décomposent dans l'eau bouillante, et tous se colorent fortement sous l'action de la chaleur ou en présence des alcalis. On réussit pourtant assez bien à les obtenir, en opérant en présence d'un courant d'acide carbonique, qui empêche l'oxydation par l'air, et en mélangeant les solutions froides et concentrées des acétates et de l'acide dibromogallique. Il est nécessaire quelquefois de refroidir le mélange pour amener la précipitation du sel, ou d'opérer en solutions alcooliques.

Les dibromogallates sont des corps, blancs pour la plupart, très altérables, se décomposant facilement par la chaleur et fondant aux environs de 180°.

Nous avons étudié plus spécialement les dibromogallates d'ammonium, de sodium, de zinc, de plomb, de baryum, de quinine et de strychnine.

Dibromogallate d'ammonium $C^6Br^2(OH^3)COOAzH^4$. — On peut l'obtenir en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique d'acide dibromogallique; mais le précipité blanc formé de cette manière ne tarde pas à être oxydé par l'ammoniaque en excès et à se colorer en rose. Il vaut mieux mélanger deux solutions, dans l'alcool absolu, d'acide dibromogallique et d'acétate d'ammonium. Le précipité blanc est essoré à la trompe et séché dans le vide.

La composition de ce sel a été fixée par le dosage du brome et celui de l'azote.

Le dosage du brome a conduit aux résultats suivants :

		gr
	Matière employée	0,447
	Bromure d'argent	0,489
	Brome	0,207
soit	Brome 0/0	46.30

La formule théorique $C^6Br^2(OH)^3COOAzH^4$ exige :

	Brome 0/0	46.37

Le dosage de l'azote a donné les résultats suivants :

		gr
	Matière employée	0,262
	Poids d'azote recueilli	0,0104
soit	Azote 0/0	3.96

La formule théorique $C^6Br^2(OH)^3COOAzH^4$ exige :

Azote 0/0	4.05

Le sel obtenu est donc le dibromogallate mono-ammoniacal.

Propriétés. — C'est un corps blanc, insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme. Il se dissout très bien dans l'eau, même froide. Les alcalis le colorent en rose. Il fond avec décomposition à 175°.

Dibromogallate de sodium $C^6Br^2(OH)^3COONa$. — C'est un précipité blanc que l'on obtient en refroidissant un mélange de deux solutions aqueuses d'acétate de sodium et d'acide dibromogallique. Le sel est essoré à la trompe et séché dans le vide.

Le dosage du brome a fixé la constitution de ce sel ; il a conduit aux résultats suivants :

		gr
	Matière employée	0,392
	Bromure d'argent	0,425
	Brome	0,180
soit	Brome 0/0	45.8

La formule théorique $C^6Br^2(OH)^3COONa$ exige :

Brome 0/0	45.7

Le sel obtenu est donc le dibromogallate neutre de sodium.

Propriétés. — C'est un corps blanc, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine ; il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Il fond avec décomposition à 185° ; à 140° il commence à se colorer en brun.

Dibromogallate de zinc $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Zn^2$. — On le prépare en mélangeant deux solutions concentrées d'acide dibromogallique et d'acétate de zinc, en présence d'un courant d'acide carbonique. Le liquide devient rougeâtre et abandonne, au bout de quelques instants, de petits cristaux blancs de dibromogallate de zinc.

La présence du zinc est masquée dans ce composé par la matière organique ; ses réactifs ordinaires provoquent l'oxydation de cette matière au lieu de précipiter le zinc à l'état de sulfure ou de carbonate.

Pour en déceler la présence il faut déplacer l'acide dibromogallique par un acide plus énergique et essayer alors l'action du sulfure d'ammonium par exemple.

Le dosage du zinc a montré que ce sel était dimétallique, c'est-à-dire répondait à la formule

$$[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Zn^2.$$

Voici les résultats de ce dosage :

		gr
	Matière employée	1,238
	Oxyde de zinc	0,259
	Zinc	0,207
soit	Zinc 0/0	16.72

La formule théorique $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Zn$ exigerait :

	Zinc 0/0	9.04

La formule théorique $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Zn^2$ exige :

	Zinc 0/0	16.58

C'est donc le sel bimétallique que l'on a obtenu.

Propriétés. — C'est un corps blanc cristallisé, soluble dans l'eau; il ne se dissout pas dans l'alcool, mais prend à son contact une coloration violette. Il est insoluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme. Il commence à se décomposer à 110° et fond, avec complète décomposition, à 189°.

Dibromogallate de plomb $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Pb^2$. — Il a été préparé en mélangeant deux solutions à poids égaux d'acide dibromogallique et d'acétate de plomb. Si les solutions sont faites dans l'eau ordinaire, on obtient un précipité blanc dans les premiers instants, mais qui passe rapidement au gris, au violet et au noir. Pour qu'il conserve sa blancheur, il faut employer de l'eau bouillie et froide. Le précipité blanc légèrement grisâtre obtenu ainsi doit être séché en présence de l'acide sulfurique et non dans le vide; dans ce dernier cas en effet il prend une teinte marron assez prononcée.

Le dosage du plomb a fixé la constitution de ce sel; il a conduit aux résultats suivants :

		gr
	Matière employée	0,883
	Sulfure de plomb	0,40
	Plomb	0,346
soit	Plomb 0/0	39.184

La formule $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Pb$ exigerait :

	Plomb 0/0	23.00

La formule $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Pb$ exigerait :

	Plomb 0/0	39.59

Le sel obtenu est donc le sel diplombique.

Propriétés. — C'est un précipité insoluble, blanc-grisâtre; sous l'action de la chaleur il se décompose rapidement; vers 160° il répand des fumées blanches et laisse un résidu noir, qui ne fond pas. Ce doit être du plomb métallique disséminé dans le charbon.

Dibromogallate de baryum $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Ba$. — On le prépare comme le sel de zinc en mélangeant les solutions froides d'acétate et d'acide dibromogallique en présence d'un courant d'acide carbonique. C'est une masse blanche, cristalline, renfermant 5 molécules d'eau, qu'elle perd dans le vide.

Le dosage du baryum a fixé la composition de ce sel. Voici les résultats obtenus :

		gr
	Matière employée	0,634
	Sulfate de baryte	0,185
	Baryum	0,105
soit	Baryum 0/0	16.5

La formule $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Ba$ exige :

Baryum 0/0	17.4

La formule $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Ba^2$ exige :

Baryum 0/0	10.0

Le sel obtenu est donc le sel neutre $[C^6Br^2(OH)^3COO]^2Ba$.

Propriétés. — Il fond entre 195° et 200°. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans les autres dissolvants. Il se colore facilement en rose, même une fois sec; aussi est-il difficile à conserver.

Dibromogallate de quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2.C^6Br^2(OH)^3COOH$. — Ce sel se présente sous forme d'un précipité blanc quand on mélange deux solutions alcooliques de quinine et d'acide dibromogallique. Il faut avoir soin de le sécher rapidement, car il se colore très rapidement.

Le dosage de l'azote nous a conduit à adopter la formule

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2C^6Br^2(OH)^3COOH.$$

En effet tels sont les résultats de ce dosage :

	Matière employée	0gr,2475
	Poids d'azote	10mgr,65
soit	Azote 0/0	4.29

Or la formule $C^{20}H^{24}Az^2O^2.C^6Br^2(OH)^3COOH$ exige

Azote 0/0	4.29

Propriétés. — C'est un corps très léger, blanc-jaunâtre. Il est

soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse est colorée en rose. Il est insoluble dans l'éther et le chloroforme. Il fond avec décomposition à 182-183°.

Dibromogallate de strychnine $C^{21}H^{20}Az^2O^2.C^6Br^2(OH)^3COOH$. — Ce sel se prépare en décomposant l'acétate de strychnine en solution dans l'alcool par une solution également alcoolique d'acide dibromogallique. Il se précipite un corps blanc dans lequel le dosage de l'azote conduit aux résultats suivants :

	Matière employée.....	0gr,575
	Poids d'azote.....	22mgr,38
soit	Azote 0/0.....	4.09

La formule $C^{21}H^{20}Az^2O^2.C^6Br^2(OH)^3COOH$ exige

	Azote 0/0.....	4.22

Cette formule convient donc au sel obtenu.

Propriétés. — C'est un corps blanc, insoluble dans la benzine et l'éther. L'alcool et l'eau le dissolvent, mais en petite quantité.

Il commence à se décomposer à 140° et fond avec complète déposition à 190°.

Nous poursuivons l'étude de l'acide dibromogallique, dont nous préparons en ce moment les éthers.

(Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. P. Cazeneuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 78. — Recherches sur l'acide persulfurique et ses sels; par M. BERTHELOT.

Depuis la découverte de l'acide persulfurique, d'abord à l'état d'anhydride (1), puis à l'état d'hydrate pendant l'électrolyse (2), ce corps intéressant a été l'objet des recherches de plusieurs physiciens et chimistes.

Dans ces derniers temps, M. H. Marshall (3) a réussi à obtenir à l'état cristallisé et en quantité notable les sels jusque-là seulement entrevus : ses résultats ont une grande importance. Je les ai reproduits et j'en ai tiré parti pour approfondir davantage l'étude de l'acide persulfurique, principalement au point de vue thermochimique. Voici mes observations :

Préparation des persulfates. — On obtient sous forme cristallisée, du premier coup, les persulfates de potasse et d'ammoniaque

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 5e série, t. **14**, p. 345; 1878.
(2) *Annales de chim. et de phys.*, t. **14**, p. 354, et t. **21**, p. 181; 1880.
(3) *Journal of the chemical Society. Transactions*, 1891.

par électrolyse, au moyen de l'appareil même employé pour la préparation de l'acide persulfurique, appareil figuré dans les *Annales de chimie*, 5e série, t. 21, p. 182, et qui consiste en un vase poreux, entouré d'un autre vase, refroidis l'un et l'autre par un courant d'eau froide.

Au bout de quinze à vingt heures, le vase poreux se trouve rempli de beaux cristaux de persulfate. On obtient ainsi 20 à 25 grammes de persulfate de potasse par opération. Avec le sulfate d'ammoniaque, plus soluble que celui de potasse, les rendements s'élèvent à 40 et même à 46 grammes par opération.

CHALEUR DE DISSOLUTION. — *Persulfate de potasse* $S^2O^8K^2 = 270^{gr}$.

1 partie de sel et 110 parties d'eau à 9°,7 par molécule..... $-14^{Cal},36$

Persulfate d'ammoniaque $S^2O^8H^2.2AzH^3 = 228^{gr}$.

1 partie de sel et 125 parties d'eau à 10°,5 par molécule... $-9^{Cal},72$

Persulfate de baryte $S^2O^8Ba.4H^2O$.

1 partie de sel et 75 parties d'eau à 12° par molécule..... $-11^{Cal},80$

CHALEUR DE NEUTRALISATION. — On la mesure en précipitant la baryte du persulfate au moyen de l'acide sulfurique étendu.

On tire de là :

$0,5S^2O^8H^2$ étendu $+ 0,5(BaO,H^2O)$ étendu..... $+ 13^{Cal},8$

C'est le même chiffre que pour les acides hyposulfurique, chlorhydrique, azotique, etc.

La chaleur de neutralisation de l'acide persulfurique par la potasse et la soude est $+ 13^{cal},7$, et par l'ammoniaque $+ 12^{cal},4$.

CHALEUR DE FORMATION DE L'ACIDE PERSULFURIQUE ET DES PERSULFATES. — Cette chaleur se déduit de la chaleur dégagée par les transformations de l'acide persulfurique en acide sulfurique et oxygène, l'oxygène étant absorbé par un corps réducteur tel que le sulfate ferreux

$$S^2O^8H^2 \text{ étendu} + H^2O = 2SO^4H^2 \text{ étendu} + O.$$

La mesure calorimétrique s'applique à un phénomène complexe, en raison du changement survenu dans la saturation de l'acide sulfurique, et des actions spéciales exercées entre cet acide, le sulfate ferreux, le sulfate ferrique et le sulfate de potasse dans l'eau du persulfate potassique. Ces changements, comme je l'ai démontré, donnent lieu à des dégagements et à des absorptions de chaleur qui rendent illusoire l'hypothèse des prétendues cons-

tantes thermochimiques d'oxydation employées par certains auteurs dans ce genre de calculs. Pour procéder avec rigueur, il faut tourner la difficulté de façon à ramener le calcul à la différence entre un état initial et un état final strictement défini.

Pour atteindre ce but, je détermine avec rigueur les poids d'acide persulfurique (ou de persulfate) et d'eau employés. D'autre part, je prends un poids d'eau oxygénée renfermant exactement autant d'oxygène que l'acide persulfurique, et un poids d'acide sulfurique étendu contenant exactement la même dose d'acide sulfurique que l'acide persulfurique en produira par sa destruction. Je m'arrange pour que la dose d'eau soit pareille dans les deux cas, ainsi que l'excès d'acide sufurique s'il y a lieu. Cela fait, j'ajoute séparément à ces deux mélanges une dose identique de sulfate de fer mêlé d'acide sulfurique. Après réaction, les deux systèmes finaux sont identiques. Dès lors la différence entre les quantités de chaleur dégagée représente précisément la différence entre les chaleurs dégagées, l'une par la décomposition de l'acide persulfurique en oxygène et acide sulfurique étendu, l'autre par la décomposition de l'eau oxygénée en oxygène et eau.

Voici les résultats ainsi obtenus, rapportés à 16 grammes d'oxygène :

	Cal
Acide persulfurique (obtenu au moyen du sel de baryte)....	+82,4
Eau oxygénée équivalente.....	+68,9
	+13,5
Acide persulfurique (obtenu en saturant d'abord par la potasse l'acide préparé par électrolyse directe).....	+82,2
Eau oxygénée.....	+68,8
	+13,4
Persulfate de potasse décomposé en présence d'un grand excès d'acide sulfurique.....	+81,9
Eau oxygénée, le système final etant identique.....	+68,9
	+13,0
Persulfate d'ammoniaque décomposé en présence d'un grand excès d'acide sulfurique.....	+79,5
Eau oxygénée, le système final étant identique.....	+66,5
	+13,0

Ces nombres sont aussi voisins qu'ils peuvent l'être dans des essais de ce genre. J'ajouterai, pour plus de clarté, que la saturation de la potasse par un grand excès d'acide sulfurique étendu

dégage sensiblement le même chiffre ($+15,8-1,9=13,9$) qu'en présence de 1 équivalent d'acide persulfurique, ce qui explique pourquoi la différence des chaleurs de neutralisation n'intervient pas dans les derniers essais.

Je prendrai dès lors la moyenne générale $+13^{cal},2$, c'est l'excès de la chaleur dégagée par la séparation de l'oxygène excédent de l'acide persulfurique, comparé à l'eau oxygénée.

D'après mes expériences antérieures, la décomposition de celle-ci en eau et oxygène libre :

H^2O^2 étendue $= H^2O +$ eau $+ O$ dégage ..... $+21^{Cal},6$

Il en résulte que l'acide persulfurique, *tel qu'il existe dans ses sels dissous et peut en être dégagé*, se décomposerait en acide sulfurique étendu et oxygène libre (16 gr.)

$S^2O^8H^2$ ét. $+ H^2O = 2S^2O^4H^2$ ét. $+ O$ dég..... $+13,2+21,6=34^{Cal},8$

Résumons l'ensemble des données précédentes en donnant les chaleurs de formation de l'acide et de ses sels depuis les éléments.

Acide persulfurique. — On en tire : acide depuis les éléments.

	Cal
S^2 (octaèdrique) $+ O^8 + H^2 +$ eau $= S^2O^8H^2$ étendu	$+316,2$
$S^2 + O^7 + H^2O +$ eau $= S^2O^8H^2$ étendu	$+247,2$

Sel de potasse.

	Cal
$S^2O^8K^2$ dissous $+ H^2O = SO^4H^2$ étendu $+ SO^4K^2$ étendu $+ O$ l'acide et le sulfate étant supposés dissous dans des liqueurs séparées	$+38,4$
S'ils sont réunis dans la même liqueur (bisulfate) en présence de $400H^2O$, et sans excès d'acide	$+36,3$
$S^2O^8K^2$ anhydre $+ H^2O$ solide $= 2SO^4KH$ solide $+ O$.....	$+28,1$
$S^2O^8K^2$ solide $+ S^2O^7K^2$ (pyrosulfate) $+ O$	$+19,5$

Enfin depuis les éléments.

	Cal
$S^2 + O^8 + K^2 +$ eau $= S^2O^8K^2$ dissous	$+381,9$
$S^2 + O^8 + K^2 = S^2O^8K^2$ solide.....	$+396,3$

Sel d'ammoniaque.

	Cal
$S^2O^8H^2,2AzH^3$ dis. $+ H^2O = SO^4H^2$ ét. $+ SO^4H^2,2AzH^3$ ét. $+ O$ l'acide et le sulfate étant supposés dissous dans des liqueurs séparées.....	$+38,4$
S'ils sont réunis dans la même liqueur (bisulfate) en présence de $400H^2O$ et sans excès d'acide.....	$+37,1$
$S^2O^8H^2,2AzH^3$ anhydre $+ H^2O$ sol. $= 2(SO^4H^2, AzH^3)$ sol. $+ O$.	$+27,0$

Depuis les éléments.

$$\begin{cases} S^2 + O^8 + H^8 + Az^2 + \text{eau} = \text{sel dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +383^{Cal},0 \\ S^2 + O^8 + H^8 + Az^2 \qquad = \text{sel solide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +392^{Cal},7 \end{cases}$$

Sel de baryte

$$S^2O^8Ba \text{ dis.} + H^2O = SO^4Ba \text{ précip.} + SO^4H^2 \text{ ét.} + O \ldots\ldots\ldots +44^{Cal},2$$

Le sel n'étant pas connu à l'état anhydre et la chaleur d'oxydation du baryum étant ignorée, on ne peut pousser plus loin les calculs.

Tirons quelques conséquences de ces nombres :

On voit que la décomposition de l'acide persulfurique et des persulfates est exothermique. Aussi s'effectue-t-elle d'elle-même, l'acide et les sels à l'état de dissolution se décomposant spontanément.

Le sel de potasse soluble et sec ne m'a pas paru donner lieu à une décomposition appréciable dans l'espace d'un mois, sans doute parce qu'il ne pourrait être décomposé qu'en pyrosulfate et oxygène, réaction qui produit seulement la moitié de la chaleur dégagée par expérience de l'eau. L'état solide se prête d'ailleurs moins bien aux décompositions spontanées, et l'absence de toute trace d'eau est susceptible d'établir le contact de proche en proche et de propager les réactions.

Au contraire, en raison de la présence de l'eau de cristallisation dans le persulfate de baryte, ce sel solide se décompose plus aisément que le sel de potasse, l'eau déterminant la formation simultanée du sulfate de baryte et de l'acide sulfurique ; chaque molécule libre de celui-ci attaque ensuite les molécules salines voisines, de façon à les transformer en sulfate de baryte et acide persulfurique libre. Comme ce dernier est peu stable, il se dédouble à son tour en reproduisant 2 molécules d'acide sulfurique libre, et l'action se développe avec la rapidité croissante d'une progression géométrique. Le mécanisme devient le même que celui de la décomposition des éthylsulfates que j'ai développé il y a bien des années.

Examinons maintenant les conditions de formation de l'acide sulfurique et des persulfates. Cette formation, à partir de l'oxygène libre, de l'acide sulfurique et des sulfates, est endothermique. Elle exige donc l'intervention d'une énergie étrangère aux actions chimiques réciproque et directe de ces composants. Cette énergie est fournie par l'électricité dans les conditions que j'ai découvertes. Mais on peut aussi l'emprunter à des réactions chimiques auxiliaires, normales et exothermiques.

L'eau oxygénée, par exemple, peut être changée en acide persulfurique. En solution étendue, la réaction n'est pas possible, attendu qu'elle absorberait de la chaleur, soit $-18^{cal},2$ par molécule d'eau oxygénée. Mais la théorie indique qu'il peut en être autrement en présence de l'acide sulfurique concentré, la chaleur d'hydratation de cet acide, soit $+36^{cal},4$ pour $2SO^4H^2$ surpassant de beaucoup la chaleur absorbée dans la formation de l'acide persulfurique

$$2SO^4H^2 + H^2O^2 = S^2O^8H^2 + 2H^2O.$$

J'ai, en effet, observé, dès l'origine, que l'acide persulfurique peut être ainsi obtenu. Toutefois, sa formation n'a lieu qu'entre certaines limites de concentration. En présence d'une grande quantité d'eau, l'acide sulfurique, s'hydrate aux dépens de l'eau, sans avoir le temps d'agir sur l'eau oxygénée. Au contraire, si l'acide sulfurique est en grand excès, il s'empare de l'eau de constitution de l'acide persulfurique dont il détermine la destruction, probablement parce que la chaleur d'hydratation de ce dernier acide est moins considérable. Ainsi s'explique ce fait que dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, l'acide se concentrant continuellement par endosmose électrique, la formation de l'acide persulfurique passe par un maximum.

Je n'ai pas réussi à dépasser 15 à 16 grammes d'oxygène disponible au litre, c'est-à-dire 194 grammes d'acide persulfurique subsistant en présence d'un poids à peu près égal d'acide sulfurique. Quand on poursuit l'électrolyse, l'acide devenant plus concentré, l'acide persulfurique diminue et tend à disparaître.

J'ai fait des observations analogues en traitant le bioxyde de baryum (anhydre) par l'acide sulfurique concentré. On opère dans un vase mince entouré de glace et sur des quantités limitées de matière. On obtient ainsi de l'acide persulfurique facile à constater en délayant ensemble ces produits dans l'eau pure. Mais si l'on poursuit l'addition du bioxyde de baryum, il arrive un moment où la masse, constamment refroidie, émet en abondance des vapeurs épaisses, douées d'une odeur qui rappelle à la fois l'ozone et l'acide hyperchloreux (anhydride persulfurique ?). Au delà de ce terme, en diluant la masse dans l'eau, on ne retrouve plus qu'un peu d'eau oxygénée, sans acide persulfurique ; celui-ci a été détruit, sans doute, à un certain degré de concentration.

On voit, par ces observations, combien les conditions de formation et de décomposition de l'acide persulfurique et de ses sels sont étroitement liées avec les principes généraux de la thermochimie.

N° 79. — Sur la chaleur de formation de l'hydrazine et de l'acide azothydrique ; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

I. Hydrazine Az^2H^4. — M. Curtius ayant eu l'obligeance de nous envoyer des échantillons de ces deux produits, nous en avons fait le sujet des déterminations qui suivent :

Sulfate d'hydrazine, en beaux cristaux, $SO^4H^2, Az^2H^4 = 130$.

Chaleur de dissolution du sulfate pour 1 molécule — $8^{Cal},70$.

Chaleur de neutralisation. — On l'a déterminée en précipitant exactement les liqueurs précédentes par l'eau de la baryte.

SO^4H^2 diss. + Az^2H^4 diss. = SO^4H^2, Az^2H^4 diss., à 10°,8..... $+11^{Cal},1$

soit, pour 1 équivalent $+ 5^{Cal},55$. En rapportant à l'état solide du sel et de l'acide :

SO^4H^2 sol. + Az^2H^4 diss. = SO^4H^2, Az^2H^4 crist. dégage..... $+36^{Cal},0$

2HCl ét. + Az^2H^4 diss. = $Az^2H^4, 2HCl$ diss..... $+10^{Cal},4$ (deux essais)

Soit pour 1 équivalent $+ 5^{Cal},2$.

L'hydrazine est donc une base faible, dont la chaleur de neutralisation est fort inférieure à celle de l'ammoniaque ($+ 12^{Cal},4$ pour HCl), et même de l'hydroxylamine ($+ 9^{Cal},3$). Ces trois bases représentent les trois hydrures d'azote AzH^3, $(AzH^2)^2$, $AzH(H^2O)$; mais elles ne sont pas strictement comparables, leur condensation étant inégale, et l'une d'elles constituant un hydrate stable, ce qui tend à en accroître le caractère alcalin.

Chaleur de combustion. — On l'a mesurée dans la bombe calorimétrique en plaçant le sulfate d'hydrazine mêlé d'un peu de camphre entre deux pastilles de la même substance. Toutes corrections faites, on a trouvé

$SO^4H^2Az^2H^4$ crist. + O^2 + eau = SO^4H^2 ét. + Az^2 gaz + $2H^2O$.. $+127^{Cal},7$

Chaleur de formation.

Sulfate : S (octaéd.) + O^4 + H^6 + Az^2 = SO^4H^2, Az^2H^4 crist... $220^{Cal},3$

On déduit des nombres précédents, pour 1 molécule (32^{gr}) :

Hydrazine dissoute : Az^2 + H^4 + eau = Az^2H^4 dissoute..... $-9,5^{Cal}$

Soit pour AzH^2 ..... $-4,75$

L'hydrazine est donc un composé endothermique, ainsi que ses procédés de formation permettaient de le prévoir.

Sa transformation partielle en ammoniaque par perte d'hydrogène :

Az^2H^4 étendue = AzH^3 étendu + H dégagerait..... $+25^{Cal},75$

La métamorphose totale de l'hydrazine en ammoniaque par fixation d'hydrogène

Az^2H^4 étendue $+ H^4 = 2AzH^3$ étendue dégagerait..... $+51^{Cal},5$

l'hydrogène étant supposé libre. En présence d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, cette quantité serait accrue de $+ 14^{Cal},4$.

On voit, par ces données, que la transformation, même celle de l'ammoniaque en hydrazine, n'est pas possible directement, à moins de faire intervenir les réactions oxydantes simultanées. Mais on conçoit que l'oxydation des composés hydrogénés de l'azote ou des acides et nitrites qui en dérivent, ou bien encore en eau comme la réduction des composés oxygénés de l'azote, ou bien des composés nitrés et azoïques qui en dérivent, puisse engendrer de l'hydrazine, les énergies nécessaires étant alors présentes. Seulement, il faut ménager les réactions pour ne pas dépasser le but et les disposer de façon à assurer la conservation du type moléculaire.

C'est une remarque digne d'intérêt, que le caractère endothermique du composé s'accuse davantage, à mesure que l'ammoniaque perd de l'hydrogène dans sa formation. Sans insister autrement, donnons la progression des chaleurs de formation des trois hydrures d'azote jouant le rôle d'alcali, rapportés à un même poids de ces éléments :

	Cal	
$Az + H + H^2O +$ eau $= AzH.H^2O$ dis.....	$-50,0$	(hydroxylamine)
$Az + H^2 +$ eau $= 0,5Az^2H^4$ diss.....	$- 4,752$	(hydrazine)
$Az + H^3 +$ eau $= AzH^3$ diss.....	$+21,0$	(ammoniaque)

La chaleur absorbée est la plus forte possible pour le composé le plus riche en azote, c'est-à-dire, dans lequel cet élément est le plus éloigné de la saturation.

C'est précisément la progression établie par l'un de nous pour les composés oxygénés de l'azote qui jouent le rôle d'acides :

	Cal
$Az^2 + O + H^2O +$ eau $= 2AzHO$ étendu (acide hypoazoteux).	$-57,4$
$Az^2 + O^3 + H^2O +$ eau $= 2AzHO^2$ étendu (acide azoteux).....	$- 8,4$
$Az^2 + O^5 + H^2O +$ eau $= 2AzHO^3$ étendu (acide azotique).....	$+28,6$

Une progresion semblable se trouve avec un caractère non moins décisif dans l'étude des combinaisons gazeuses hydrogénées du carbone, formées par saturation hydrogénée progressive :

	Cal
$C + H = 0,5C^2H^2$ acétylène.....	$-30,2$
$C + H^2 = 0,5C^2H^4$ éthylène.....	$- 7,4$
$C + H^3 = 0,5C^3H^6$ Méthyle.....	$+12,6$
$C + H^4 = CH^4$ formène.....	$+18,8$

Dans ces divers exemples, le premier hydrure, formé à atomes égaux, possède le caractère endothermique le plus prononcé. Ce sont donc là des relations générales d'un grand intérêt pour la mécanique chimique, car elles montrent que le caractère de radical, apte à former les autres composés, appartient principalement au premier terme de la série des combinaisons, dans l'étude des éléments polyatomiques, et qu'il lui appartient même d'une façon plus caractérisée qu'à l'élément lui-même.

II. Acide azothydrique Az^3H. — *Chaleur de dissolution du sel ammoniacal* $Az^3H.AzH^3 = 60$; à 11°, $-7^{Cal},08$.

Chaleur de neutralisation :

	Cal
Az^3H étendu + 0,5Ba^2O étendue	+10,0
Az^3H étendu + AzH^3 étendue = Az^2H^4 étendu	+ 8,2

D'après ces nombres, l'acide azothydrique étendu est un acide d'énergie comparable à l'acide amidobenzoïque, pour nous borner aux acides amidés, et supérieure à l'acide hypoazoteux.

Chaleur de combustion. — On a fait détoner l'azothydrate d'ammoniaque dans la bombe calorimétrique, au sein de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

	Cal
Az^4H^4 crist. + $O^2 = 2Az^2 + 2H^2O$	+163,8 à vol. const.
	+163,3 à pr. const.

Chaleur de formation. — On déduit de ces nombres, pour le sez ammoniacal,

		Cal
$Az^4 + H^4 = Az^4H^4$	cristallisé	−25,3
	dissous	−32,3

valeur qui explique le caractère explosif de la décomposition.

On a encore, pour l'acide azothydrique libre,

$$3Az + H + \text{eau} = Az^3H \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots -61^{Cal},6$$

C'est le plus endothermique de tous les hydrures d'azote, ainsi que les considérations précédentes permettaient de le prévoir, ce qui explique à la fois pourquoi il est si peu stable et pourquoi il ne peut être produit que dans des conditions tout à fait exceptionnelles, et par un système de réactions qui fournisse l'énergie complémentaire indispensable, en même temps qu'il assure la conservation du type moléculaire exceptionnel de ce composé.

N° 80. — Sur les chaleurs de combustion et de formation de l'alcool et des acides formique et acétique; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

Depuis l'époque où j'ai découvert la méthode générale pour cal-

culer la chaleur de formation des composés organiques (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. 6, 1865), et le travail moléculaire mis en jeu dans leurs réactions, travail lié intimement avec leur constitution ; depuis cette époque, dis-je, les déterminations des chaleurs de combustion des composés organiques, sur lesquelles repose cette méthode, se sont multipliées et l'emploi de la bombe calorimétrique a permis d'y atteindre une très grande précision. Les unes et les autres fournissent des données des plus certaines pour la discussion des problèmes fondamentaux de la mécanique chimique des composés organiques.

Toutefois, pour compléter l'ensemble de ces résultats, il est devenu nécessaire de reprendre un certain nombre de déterminations antérieures; nous allons présenter nos mesures relatives à trois composés très importants, parce qu'ils sont le point de départ d'une multitude de réactions, savoir : l'alcool ordinaire, l'acide formique et l'acide acétique.

I. *Alcool éthyliquo.* — Deux combustions ont fourni pour 1 molécule = 46 grammes.

$$C^2H^6O \text{ liq. à } 13^\circ + 3O^2 = 2CO^2 + 3H^2O \ldots\ldots \begin{cases} +325,1 \text{ à vol. const.} \\ +325,7 \text{ à pr. const.} \end{cases} \quad \text{Cal}$$

La formation à partir des éléments :

$$C^2 \text{ (diamant)} + H^6 + O = C^2H^6O \begin{cases} \text{liquide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +69,9 \\ \text{gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +59,8 \\ \text{dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +72,4 \end{cases} \quad \text{Cal}$$

II. *Acide formique.* — Nous avons trouvé :

$$CH^2O^2 + O = CO^2 + H^2O \ldots\ldots \begin{cases} +62,8 \text{ à v. c.} \\ +62,5 \text{ à p. c.} \end{cases} \quad \text{Cal}$$

Pour l'acide gazeux vers 100°, on aurait $+67^{Cal},3$, mais ce chiffre répondant à une densité de vapeur anormale et trop forte, comme pour l'acide acétique, la molécule étant en grande partie doublée, ce chiffre, disons-nous, doit être accru notablement si on le rapporte à une température où la densité redevienne normale.

La chaleur de formation de l'acide formique par les éléments $C \text{ (diamant)} + H^2 + O^2 = CH^2O^2$.

		Cal
Acide solide		+103,3
— liquide		+100,8
— dissous		+100,9
— gazeux vers	100°	+96,0
	200°	+90 environ

Ce dernier chiffre est d'accord avec la décomposition exothermique (+ $4^{Cal},3$), constatée par expérience, de la vapeur formique vers 200° sous l'influence de la mousse de platine.

Si l'on y ajoute la chaleur de neutralisation de l'acide formique par la potasse (+ 13,7), on voit que l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse est déterminée par cette dernière réaction et accompagnée d'un dégagement de $6^{Cal},8$.

III. *Acide acétique.* — Pour 1 molécule (liquide)

$$C^2H^4O^2 + 2O^2 = 2CO^2 + 2H^2O \ldots\ldots\ldots\ldots + 209^{Cal},4 \text{ à v. c. et à p. c.}$$

Ce nombre s'écarte à peine de celui de Favre et Silbermann : + $210^{Cal},3$.

A l'état gazeux, vers 120° (densité de vapeur anormale), on aura + $214^{Cal},2$ environ.

Vers 250°, la densité de vapeur étant devenue normale, on aura, d'après les mesures de chaleur spécifique de MM. Berthelot et Ogier, + $219^{Cal},3$.

La chaleur de formation

$$C^2 \text{ (diamant)} + H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$$

	Cal
Acide solide	+ 119,7
— liquide	+ 117,2
— dissous	+ 117,6
— gazeux vers 120°	+ 112,1
— gazeux vers 250°	+ 107,1

D'après ces nombres, la décomposition de l'acide acétique gazeux en formène et acide carbonique serait exothermique aussi (+ 6^{Cal}) à 250° et au-dessus. Mais elle le devient bien davantage, comme nous avons eu occasion de le dire, en présence d'un excès d'alcali, parce que la production d'un carbonate alcalin sature 2 équivalents de base au lieu d'un seul neutralisé dans un acétate.

N° 84. — Chaleurs de combustion et de formation des benzines nitrées ; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

La chaleur de formation des corps nitrés a été mesurée, il y a vingt ans, par l'un de nous, qui a trouvé un nombre à peu près constant pour la réaction génératrice étudiée directement sur un certain nombre de termes, tels que la nitrobenzine, l'acide nitrobenzoïque, etc. : soit avec les corps isolés

$$RH + AzO^3H = RAzO^2 + H^2O \ldots\ldots + 36^{Cal} \text{ env.}$$

M. Troost a obtenu depuis le même résultat avec le toluène et

la naphtaline, et MM. Sarrau et Vieille un chiffre voisin avec l'acide picrique.

Il nous a paru de quelque intérêt d'étudier la question d'une manière plus approfondie en examinant les isoméries multiples des dérivés benzéniques, M. Lobry de Bruyn ayant eu l'obligeance de mettre à notre disposition les dérivés binitrés et trinitrés bien cristallisés qu'il a préparés à l'état séparé et dans un grand état de pureté.

DINITROBENZINE $C^6H^4(AzO^2)^2 = 168$ grammes. — *Isomère ortho,* fusible à 115°,8.

	Cal
Chaleur de combustion	+704,6 à v. c.
	+703,5 à p. c.
Formation par les éléments C^6(diam.) $+ H^4 + Az^2 + O^4$.	+ 0,5
Formation par l'acide azotique monohydraté C^6H^6(liq.) $+ 2AzO^3H$(liq.) $= C^6H^4Az^2O^4$ sol. $+ 2H^2O$ liq.	+ 58,3

Isomère méta :

	Cal
Chaleur de combustion	+698,1 à v. c.
	+697,0 à p. c.
Formation par les éléments	+ 6,8
Formation par l'acide azotique	+ 64,8

Isomère para, fusible à 172°,1 :

	Cal
Chaleur de combustion	+696,5 à v. c.
	+695,5 à p. c.
Formation par les éléments	+ 8,4
Formation par la benzine	+ 66,4

TRINITROBENZINE $C^6H^3(AzO^2)^3 = 213$ grammes. — *Isomère symétrique* (1.3.5), fusible à 121-122° :

	Cal
Chaleur de combustion	+665,9 à v. c.
	+663,8 à p. c.
Formation par les éléments	+ 5,5
Formation par l'acide azotique	+ 90,9

Isomère dissymétrique (1.2.4) :

	Cal
Chaleur de combustion	+680,6 à v. c.
	+678,5 à p. c.
Formation par les éléments	+ 9,2
Formation par l'acide azotique	+ 76,2

Il résulte de ces nombres que la chaleur de combustion des trois dinitrobenzines isomères par les éléments est voisine, suivant la règle générale établie par l'un de nous pour les corps

de même fonction ; mais qu'il y a cependant un écart qui dépasse 1 centième, l'isomère ortho donnant le nombre le plus fort.

Les écarts résultants entre les chaleurs de formation par les éléments sont sensibles, de + 0,5 à + 8,4, l'isomère para ayant dégagé le plus de chaleur.

Entre les deux isomères trinitrés examinés, les écarts des chaleurs de combustion sont plus sensibles, plus de 2 centièmes ; et, par suite, les chaleurs de formation varient de + $5^{Cal},5$ à — $9^{Cal},2$. Rappelons que, pour la benzine solide, la chaleur de formation est — $0^{Cal},9$.

Les chaleurs de la substitution, ou, plus exactement, de la réaction azotique génératrice sont sensiblement différentes, soit pour chaque AzO^3H réagissant :

		Cal
Benzine monitrée		+36
Benzine dinitrée	ortho	+29,1 × 2
	méta	+32,4 × 2
	para	+33,2 × 2
Benzine trinitrée	1.3.5	+30,3 × 3
	1.2.4	+25,4 × 3

Pour pouvoir étendre ces relations aux séries ortho, para, méta, en général, il faudrait des mesures plus multipliées. Mais on peut observer, dès à présent, que la chaleur dégagée par une même réaction va en diminuant à mesure qu'elle se répète, c'est-à-dire que la substitution devient plus avancée : c'est là, d'ailleurs, un phénomène général, sans être absolument constant pour la plupart des réactions. La différence particulièrement accusée pour les benzines trinitrées explique la difficulté plus grande que l'on rencontre dans leur préparation.

Voici une autre remarque, intéressante à un point de vue tout différent, celui des matières explosives.

L'oxygène entré dans la constitution du corps nitré dégagerait, s'il était employé à brûler complètement, une quantité proportionnelle à son poids, à peu près la même quantité de chaleur que si cet oxygène était libre. Or, 16 grammes d'oxygène libre employés à brûler complètement un poids correspondant de benzine dégageraient + 43 calories ; avec la benzine mononitrée, + 49 calories ; avec les benzines dinitrées, en moyenne + 58 calories ; enfin, avec les benzines trinitrées, en moyenne + 61 calories, près de moitié plus qu'avec la benzine, le pouvoir comburant de l'oxygène croissant ainsi à mesure que la nitrification est plus avancée. Si l'on admet que l'action de l'oxygène, déjà combiné

dans les corps nitrés, s'exerce d'une façon semblable, on arrive à cette conséquence que les propriétés explosives de ces corps seront exaltées de plus en plus, non seulement parce que la dose de l'oxygène y va croissante, mais aussi parce que l'énergie mise en jeu par un même poids d'oxygène est également accrue par le progrès même de la nitrification.

N° 82. — Données thermochimiques; par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

Hydroxylamine. — M. Lobry de Bruyn ayant eu l'obligeance de mettre à notre disposition un échantillon d'hydroxylamine cristallisée, nous en avons mesuré la chaleur de dissolution, soit $-3^{Cal},8$ à 12° pour une molécule, nombre un peu faible peut-être à cause de la grande hygrométricité du produit.

Acide hippurique. — La chaleur de neutralisation de cet acide en solution aqueuse (1 éq. = 100 lit.) par la soude étendue (1 éq. = 2 lit.) à 10°,4, a été trouvée $+ 13^{Cal},85$ (2 essais).

N° 83. — Pour l'histoire des arts mécaniques et de l'artillerie vers la fin du moyen âge; par M. BERTHELOT.

Sous ce titre, M. Berthelot a publié dans le numéro de décembre des *Annales de Chimie et de Physique*, la reproduction par la photographie d'une série de figures contenues dans des manuscrits de Munich, de Paris et de Venise, et qui intéressent l'histoire de l'artillerie, de la mécanique et celle des matières explosives. Nous nous bornerons à la signaler ici à l'attention des lecteurs du *Bulletin*.

N° 84. — Sur une nouvelle méthode d'analyse organique; par M. BERTHELOT.

Cette méthode consiste à brûler le composé dans la bombe calorimétrique, dans l'oxygène comprimé à vingt-cinq atmosphères. La combustion est totale et instantanée, contrairement à ce qui arrive dans la combustion par l'oxyde de cuivre.

L'opération peut être faite dans un calorimètre, suivant le procédé ordinaire des mesures de chaleur de combustion. Mais la combustion même est indépendante de la mesure calorimétrique. Une fois la combustion opérée, on laisse détendre les gaz de la bombe à travers le système ordinaire de tubes de l'analyse organique : tube dessiccateur à ponce sulfurique, puis tubes à potasse liquide et solide. Cela fait, on extrait le surplus des gaz de la bombe au moyen d'une pompe à mercure et on les fait passer dans le même

appareil absorbant, et on laisse rentrer de l'air purifié; puis on répète cinq à six fois l'opération, de façon à extraire la totalité de l'acide carbonique. Le dosage du carbone peut être exécuté ainsi avec une précision absolue et une très grande promptitude; circonstance très précieuse pour les composés difficiles à brûler.

Le dosage de l'hydrogène est un peu plus compliqué, mais il peut être aussi effectué en employant de l'oxygène sec et en chauffant légèrement la bombe après l'opération, de façon à vaporiser toute l'eau dans les atmosphères gazeuses successives. Aussi je recommande le nouveau procédé surtout par le carbone.

La combustion dans la bombe permet d'ailleurs de doser complètement le soufre des matières organiques en ajoutant 10 centimètres cubes d'eau à l'avance; le soufre demeurant dans l'eau sous forme d'acide sulfurique, ainsi que nous l'avons démontré par des dosages très précis. C'est même la méthode la plus prompte qui existe pour ce genre de dosage, ainsi que pour celui du phosphore, dans les composés organiques.

Le chlore peut être également dosé très exactement, à la condition d'introduire à l'avance dans la bombe une solution aqueuse d'acide arsénieux. Pour les composés très riches en chlore, on opère la combustion avec addition d'une dose convenable de camphre.

N° 85. — Sur le nickel-carbonyle; par M. BERTHELOT.

Le nickel-carbonyle est un composé d'oxyde de carbone et de nickel découvert par MM. Mond, Langer et Quincke (1).

Je l'ai préparé et j'ai fait diverses expériences concernant sa stabilité et ses décompositions propres, les réactions qu'il éprouve de la part de l'oxygène, de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque et de quelques autres gaz, spécialement du bioxyde d'azote.

Stabilité et décomposition propre. — Je rappellerai que le nickel-carbonyle est liquide et bout vers 46°, il possède une tension de vapeur considérable, voisine d'un quart d'atmosphère vers 16°. Si on dépose une goutte du corps bien sec sur une baguette de verre, il s'évapore rapidement, tandis que la partie non volatilisée forme de petits cristaux, produits sans doute par le froid de l'évaporation et qui ne tardent pas à disparaître à leur tour. A la température ordinaire, il est stable et ne possède aucune tension sensible de dissociation; mais pour peu que l'air pénètre dans les

(1) *Journ. chem. Soc.* t. 57, p. 749; 1890; *Bull.* (3), t. 4, p. 825.

vases qui le renferment, il s'oxyde rapidement. Sa décomposition a lieu suivant deux modes différents ; lorsqu'on fait passer un gaz inerte chargé de vapeur de nickel-carbonyle dans un tube fortement chauffé, le composé ressort en nickel et oxyde de carbone, comme l'ont observé MM. Mond et consorts; ils ont reconnu aussi que, si l'on chauffe brusquement le corps au-dessus de 70°, il détone. Mais cette détonation n'est pas très violente, comparée à celle des composés nitriques, et, ce qui est caractéristique, elle ne régénère pas uniquement du nickel et de l'oxyde de carbone; il s'y produit toujours une certaine dose d'acide carbonique et de carbone. C'est même cette production qui détermine la détonation. La décomposition de l'oxyde de carbone en acide carbonique et charbon

$$2CO = CO^2 + C,$$

en régénérant 12 grammes de carbone amorphe, dégage

$$97,6 - 58,8 = + 38^{Cal},8;$$

pour les 4CO qui entrent dans la composition du nickel-carbonyle, cela fait $+ 77^{Cal},6$. Il suffit que la chaleur dégagée, dans l'union directe de l'oxyde de carbone et du nickel soit inférieure à cette quantité, pour que le composé puisse détoner, en vertu d'une combustion interne : précisément comme l'oxalate d'argent. La réaction explosive est celle-ci :

$$C^4O^4Ni = 2CO^2 + 2C + Ni.$$

Passons à l'étude des réactions du nickel-carbonyle. Ces réactions sont déterminées, en général, par les affinités propres du nickel, qui tend à s'oxyder, à se sulfurer, etc. Quand elles s'opèrent lentement et à basse température, elles donnent lieu à des composés complexes, renfermant du carbone et comparables aux dérivés des radicaux organo-métalliques.

La vapeur du nickel-carbonyle n'est absorbée sensiblement ni par l'eau, ni par les solutions acides ou alcalines étendues, ni par le chlorure cuivreux acide. Ses vrais dissolvants sont les carbures d'hydrogène, spécialement l'essence de térébenthine, qui permet de le doser dans un mélange.

Action de l'oxygène. — Le nickel-carbonyle, mêlé d'oxygène ou d'air, brûle ou détone au contact d'un corps en ignition, suivant les proportions relatives. La détonation du nickel-carbonyle sec mélangé d'oxygène peut même avoir lieu sans inflammation préalable, par exemple en agitant vivement ce mélange dans une éprouvette, sur le mercure.

Ce même mélange, conservé en présence d'un peu d'eau, donne lieu à un phénomène d'oxydation lente. Au contact de l'acide sulfurique concentré, le nickel-carbonyle liquide sec détone avec flamme, après quelques instants. Mais, s'il est gazeux et dilué avec de l'azote, il se décompose peu à peu, en régénérant un volume d'oxyde de carbone quadruple.

La potasse concentrée n'a pas d'action apparente.

Le gaz ammoniac pur n'agit pas sur le nickel-carbonyle, du moins immédiatement. Mais, si l'on ajoute un peu d'oxygène, il se développe aussitôt des fumées. Si on laisse l'oxygène agir peu à peu, il se forme un dépôt blanchâtre de composition complexe et que la chaleur détruit en le noircissant.

Plusieurs gaz agissent à froid sur la vapeur du nickel-carbonyle mélangée d'azote. Ainsi l'hydrogène sulfuré en précipite rapidement un sulfure noir. L'hydrogène phosphoré produit peu à peu un dépôt noir et miroitant. Je ne parlerai pas du chlore, ni du brome, qui détruisent aussi le nickel-carbonyle, comme MM. Mond, Langer et Quincke l'ont observé. Les affinités du nickel et le peu de stabilité du composé expliquent toutes ces réactions. Le gaz qui produit les réactions les plus curieuses est le bioxyde d'azote.

En effet, si on mélange le bioxyde d'azote avec du nickel-carbonyle vaporisé dans l'azote, ou bien si on le fait arriver dans du nickel-carbonyle liquide, il se produit aussitôt des fumées bleues qui remplissent tout le vase; l'expérience est des plus belles. Ces fumées se déposent peu à peu.

En résumé, l'oxyde de carbone a la propriété de s'unir à froid avec le nickel. Il forme ainsi des composés spéciaux, analogues aux radicaux métalliques composés, et notamment à ceux qu'engendrent l'acétylène et les carbures polyacétyléniques en s'unissant au potassium et à d'autres métaux. Ces composés sont susceptibles d'oxydation et d'autres réactions, dans lesquelles il se forme des combinaisons organiques complexes, comparables à celles des radicaux métalliques composés. L'oxyde de carbone se comporte donc, à cet égard, comme les carbures d'hydrogène. On doit aussi rapprocher ces combinaisons des acides rhodizonique et croconique, qui sont aussi des dérivés condensés de l'oxyde de carbone uni aux métaux alcalins; et il paraît probable qu'une étude plus approfondie établisse, à cet égard, des liens nouveaux entre tous ces composés.

On voit ainsi apparaître sous des formes nouvelles l'aptitude caractéristique de l'oxyde de carbone en tant que composé incomplet, à contracter des combinaisons lentes et à former des dérivés

condensés, aptitude déjà manifestée dans l'action propre de la chaleur avec ou sans dépôt de charbon, et dans mes synthèses d'acide formique et de carbures d'hydrogène.

N° 86. — Sur l'oxydation du nickel-carbonyle; par M. BERTHELOT.

En signalant diverses propriétés nouvelles du nickel-carbonyle, j'ai expliqué que ce composé se comporte comme un véritable radical organique, les produits de son oxydation spontanée n'étant pas constitués uniquement par de l'oxyde de nickel et de l'acide carbonique (ou de l'oxyde de carbone).

Le nickel-carbonyle peut être conservé dans un flacon sous une couche d'eau sans s'altérer, pourvu que l'air n'y pénètre pas. Mais si l'air y arrive, comme il arrive inévitablement dans un flacon simplement bouché à l'émeri, le composé s'oxyde lentement, et il se forme, à la partie inférieure, une couche d'hydrate d'oxyde de nickel vert-pomme (exemple de carbone dans mes essais). En même temps, une partie du nickel-carbonyle s'échappe au dehors et s'oxyde à l'air en formant une fumée ou enduit blanchâtre, qui va tapisser au loin tous les objets déposés dans la même armoire. Pour essayer de recueillir ce produit d'oxydation lente, j'ai placé le flacon dans une double enveloppe de fer-blanc; la réaction s'est, en effet, effectuée d'abord au sein de l'enveloppe, et j'ai pu recueillir quelques décigrammes d'un oxyde complexe. Ce corps est blanchâtre, pris en petite quantité; mais, en masse, il possède une nuance un peu moins claire et verdâtre : c'est l'hydrate de l'oxyde d'un radical organique à base de nickel. Son analyse a fourni des nombres répondant sensiblement aux rapports suivants :

$$C^{20}O^{3}Ni^{3}10H^{20}O,$$

Ce serait donc l'oxyde d'un radical complexe, analogue aux acides croconique et rhodizonique.

N° 87. — Sur le fer-carbonyle; par M. BERTHELOT.

J'ai observé que le fer, pris dans un état particulier, a la propriété de se combiner directement et à froid avec l'oxyde de carbone, pour former un composé très volatil.

Cet état du fer se réalise en réduisant par l'hydrogène, lentement et à la plus basse température possible, le peroxyde de fer précipité, puis lavé et desséché avec précaution. On peut préparer le fer en décomposant, par la chaleur, l'oxalate ferreux, et en complétant la réduction par l'hydrogène.

La réaction de l'oxyde de carbone sur le fer, pris dans cet état, a lieu surtout vers 45°. Le gaz qui sort de l'appareil est chargé d'une vapeur ferrugineuse. On le lave à l'eau pure, puis on le fait passer dans un tube effilé, à la pointe duquel on l'enflamme ; la couleur de la flamme est beaucoup plus éclatante que celle de l'oxyde de carbone, et va jusqu'au blanc, avec spectre caractéristique. Si on écrase cette flamme avec une soucoupe de porcelaine, celle-ci se recouvre de petites taches légères, constituées par du fer, plus ou moins oxydé par le contact de l'air. Une goutte d'acide chlorhydrique les dissout aussitôt, et une gouttelette de ferrocyanure fournit un abondant précipité de bleu de Prusse.

En dirigeant le gaz à travers un tube de verre étroit chauffé au rouge, comme dans l'appareil de Marsh, il laisse déposer le fer qu'il contient sous forme d'un anneau métallique renfermant un peu de carbone.

Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une combinaison spéciale de fer et d'oxyde de carbone, le *fercarbonyle*.

La combinaison du fer avec l'oxyde de carbone joue sans doute un rôle dans diverses réactions observées en métallurgie, telles que la précipitation du carbone, de l'oxyde de carbone au contact du fer, observées par M. Gruner ; la formation de bulles gazeuses au sein du fer ramolli, observée par M. Cailletet, etc. Certains transports de matière observés soit dans les caisses de cémentation, soit dans les fours Siemens se rattachent également à l'existence de ces composés ferrugineux volatils de cette nature.

A l'époque où j'ai publié les résultats précédents sur le fercarbonyle, la question était ouverte, MM. Mond et ses associés ayant déclaré, lors de leurs premiers travaux, qu'ils n'avaient pas réussi à combiner le fer avec l'oxyde de carbone. Mais, quinze jours après ma publication, ces savants anglais annoncèrent qu'ils avaient obtenu de leur côté le fercarbonyle. J'ai cru devoir leur en abandonner l'étude, les laissant poursuivre ce qu'ils avaient si bien commencé.

N° 88. — Quelques observations nouvelles sur le dosage du soufre dans la terre végétale, et sur la nature des composés qu'il constitue ; par **MM. BERTHELOT** et **ANDRÉ.**

Le soufre existe d'une façon constante dans la composition de la terre végétale, aussi bien que dans celle des végétaux, et cela à l'état de principes organiques spéciaux, dont la dose l'emporte souvent de beaucoup sur celle des sulfates également renfermés

dans la terre. Ainsi, dans 1 kilogramme d'une certaine terre, nous avons trouvé :

	gr
Soufre total	1,41
Soufre des sulfates	0,18

Le soufre organique dans cette terre était sept fois aussi considérable que le soufre minéral.

Ces doses, tant absolues que relatives, varient, comme on pouvait le prévoir, d'une terre à l'autre, en raison de la présence du sulfate de chaux.

Dans des essais récents, exécutés sur le sol même au sein duquel nous cultivions les plantes destinées à nos dosages, nous avons trouvé, toujours pour 1 kilogramme de terre sèche :

	gr
Soufre total	0,372
Soufre des sulfates	0,169

Le rapport entre le soufre organique et le soufre minéral est ici voisin de l'unité.

Les composés organiques sulfurés que la terre renferme sont fort stables, et le soufre ne saurait y être dosé à moins d'une destruction totale. Le chlore gazeux agissant soit à froid, soit à chaud, sur la terre en présence de la potasse, ne les oxyde pas entièrement.

Les composés sulfurés dont il s'agit sont d'ailleurs solubles presque en totalité dans la potasse étendue et bouillante. Car on a obtenu ainsi :

	gr
Soufre dans la partie soluble	0,357
Soufre dans la partie insoluble	0,023
	0,380

Remarquons encore que l'action de la potasse étendue (au 1/10) soit à froid, soit à chaud, paraît incapable de décomposer entièrement le sulfate de chaux.

Un des points les plus intéressants, dans cette recherche, c'est la détermination des rapports entre le carbone organique, l'azote et le soufre organique, tant dans la terre que dans les végétaux. Ce dernier a varié, dans nos essais sur les terres, de 9 à 36 centièmes.

Ces chiffres ont de l'importance, si on les compare avec la composition des principes albuminoïdes et avec celle des matières animales, d'une façon plus générale.

En effet, les principes albuminoïdes renferment pour la plupart

du soufre, en même temps que de l'azote. La proportion relative entre les poids de ces deux éléments est de 10 à 11 centièmes du poids de l'azote, par exemple dans l'albumine et la fibrine ; elle s'élève à 20 centièmes dans les matières cornées. Dans l'ensemble des organismes animaux analysés autrefois par Bidder et Schmidt, le rapport pondéral entre le soufre et l'azote était de 7 centièmes. Or le nombre relatif observé avec la première des terres citées plus haut (8,7 centièmes) serait du même ordre de grandeur, tandis que la seconde terre est relativement bien plus riche en soufre organique (36,5 centièmes).

Mais ce mode de comparaison ne donne pas une idée suffisante de la question. En effet, dans les terres végétales, le rapport pondéral du carbone organique à l'azote est absolument différent de celui des principes albuminoïdes et des organismes animaux. Dans la dernière citée plus haut, le rapport pondéral du carbone à l'azote est 11,6 : 1, c'est-à-dire quatre fois aussi fort que dans les principes albuminoïdes. Si l'on oppose à ce rapport celui du soufre à l'azote, on remarquera que dans la terre où le rapport pondéral du soufre à l'azote est représenté par 8,6 centièmes, le soufre pourrait, à la rigueur, être contenu tout entier sous forme de principes albuminoïdes, ou de leurs dérivés immédiats ; tandis que dans une terre où le rapport du soufre organique à l'azote monte à 36,5 centièmes, il s'agit évidemment de principes organiques sulfurés d'un caractère différent. Ce sont là des données d'une grande importance, aussi bien pour les théories de physiologie végétale que pour les pratiques d'agriculture.

N° 89. — Sur la silice dans les végétaux ; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.

L'étude des éléments chimiques dans les plantes et de leur répartition, aux diverses périodes de la végétation et dans les différentes portions des plantes, nous a conduits à examiner la silice sous les mêmes points de vue que nous avons déjà traités pour l'azote et les azotates, pour le phosphore, pour le soufre et les sulfates, pour les alcalis, pour les acides oxalique et carbonique, etc.

Le rôle de la silice dans les plantes, et spécialement dans les graminées, soulève un certain nombre de problèmes intéressants, les uns d'ordre physiologique, les autres d'ordre pratique. En effet, la silice concourt à former la charpente solide des végétaux, et l'on s'est demandé si elle ne jouerait pas un certain rôle dans la verse du blé et dans la répartition des substances nutritives.

Le mode même d'introduction de la silice au sein des êtres vivants réclame éclaircissement, car la silice est naturellement insoluble et elle se trouve, dans la terre végétale, en majeure partie sous la forme de silicates, dérivés de la décomposition des roches primitives par les agents atmosphériques et insolubles dans l'eau, voire même inattaquables par les acides.

Nous avons opéré sur le blé aux diverses périodes de sa végétation et dans les diverses parties de la plante, celle-ci ayant été choisie en raison de son importance.

La variété employée était le blé de mars.

Le dosage même de la silice a été exécuté sous quatre formes : silice totale, silice soluble dans l'eau pure, silice soluble dans la potasse étendue à froid et silice soluble dans la potasse étendue à chaud ; conditions susceptibles de donner quelque idée de l'assimilabilité relative de la silice absorbée par les végétaux.

I. *Terre de culture.* — C'est une terre argilo-siliceuse, analogue à celle de la station de Meudon, dont nous avons publié diverses analyses. Elle renfermait pour 1 kilogramme sec (110°) :

	gr
Azote	1,3812
Silice totale (dosée par fusion avec KHO)	824,9
— soluble dans l'eau tiède, après 24 heures	0,084
— soluble à froid dans KHO au 1/10, après 24 heures	2,02
— soluble à une douce chaleur dans KHO au 1/10, après 24 heures	7,35

Ces nombres montrent que la silice se trouvait presque entièrement dans la terre, à l'état de quartz et de silicates stables.

II. *Graines.* — D'après la moyenne :

1 grain de blé pesait sec 0gr,0100

La silice du grain s'y trouve presque en totalité à l'état de silice soluble dans les alcalis dilués et froids. La proportion totale n'atteint pas 1 millième.

On a semé le 15 avril. On a obtenu en centièmes du poids total sec :

	Silice soluble dans l'eau. P. relatif.	SiO^2 soluble dans KHO froide. P. relatif.	SiO^2 totale P. relatif.
Racines	0,13	0,68	24,36
Tiges	0,15	1,85	6,79

Le poids total de la silice est plus grand dans la racine ; mais il est difficile d'être assuré de l'exclusion complète de la terre adhérente. Au contraire, les doses relatives de silice soluble, soit

dans l'eau, soit dans la potasse étendue, sont plus fortes dans la tige à ce moment de la vie végétale. On remarquera encore que, dans la tige, c'est-à-dire dans une région où le mélange de particules empruntées au sol ne saurait être suspecté, il existe à ce moment près des trois quarts de la silice à l'état insoluble dans la potasse étendue. Cette silice ayant été amenée au sein de la tige à l'état soluble (silice ou silicate, composés minéraux ou organiques), a dû y redevenir insoluble pendant le cours de la végétation.

III. — *Végétation plus avancée : avant la floraison* (12 *juin* 1891).

	SiO^2 soluble			
	dans l'eau (en centièmes).	dans KHO froide.	dans KHO tiède.	SiO^2 totale.
Racines	0,02	2,19	2,78	20,6
Tiges et feuilles	0,16	2,42	2,91	2,95

Le poids de la plante a quadruplé, et cet accroissement a porté principalement sur la tige et les feuilles. La tige est toujours beaucoup plus riche en azote, trois fois et demie environ, que la racine; mais, circonstance remarquable, la dose relative de la silice soluble dans les alcalis étendus est à peu près la même dans la tige et dans la racine. Cette silice se dissout presque aussi facilement dans la potasse à froid qu'à chaud, la différence étant due sans doute à la difficulté de désagréger entièrement à froid les tissus végétaux.

La silice dans la tige s'y trouve à peu près entièrement à l'état soluble dans les alcalis, contrairement à ce qui a été observé pendant la période précédente.

Enfin, la dose relative de la silice soluble dans les alcalis a augmenté de moitié environ dans la tige, et elle a quadruplé dans la racine : circonstances qui accusent un accroissement singulier dans le pouvoir physico-chimique d'absorption de la racine pour la silice, à ce moment de la végétation où les réactions des plantes sur les matières du sol sont particulièrement prononcées.

IV. — *Débuts de la floraison* (30 *mai* 1891).

	SiO^2 soluble			
	dans l'eau (en centièmes).	dans KHO froide.	dans KHO tiède.	SiO^2 totale.
Racines	0,19	1,85	3,62	9,85
Tiges	0,21	1,42	1,80	2,17
Feuilles	0,60	2,80	3,93	5,86
Épis	0,18	0,59	1,01	1,01

Ces résultats sont fort intéressants. On y voit d'abord, en faisant abstraction de la racine, susceptible d'être souillée par les matières du sol, que la silice totale est maxima dans les feuilles, la tige renfermant à peine plus du tiers du contenu relatif de celles-ci. Ce résultat a déjà été signalé par MM. Arendt et Knop (*Landw. Vers. Stationen*, t. 3, p. 32).

On voit ensuite que la silice n'arrive à l'épi et ne s'y concentre qu'en quantité cinq fois plus petite.

Si nous envisageons spécialement la silice soluble, elle forme les deux tiers de la silice totale dans la tige, celle-ci contenant un tiers de la silice régénérée à l'état insoluble : résultat d'autant plus caractéristique que la silice est entièrement soluble dans l'épi et qu'elle l'est, à un septième près, dans la tige.

La feuille constitue donc un lieu spécial de concentration pour la silice, et spécialement pour la silice insoluble : circonstance liée avec une activité vitale prépondérante à cette époque de la végétation et attestée par la prédominance des principes azotés dans les feuilles.

Notons encore que la silice soluble à ce moment est plus forte à la fois dans les racines, siège de l'absorption opérée aux dépens du sol, et dans la feuille, siège de sa concentration ; tandis que la silice est minima dans la tige, lieu de son passage, et dans l'épi, terminaison de la vie végétale.

V. — *Maturation des graines* (23 *juillet* 1891).

	SiO^2 soluble			
	dans l'eau	dans KHO froide.	dans KHO tiède.	SiO^2 totale.
Racines.....	0,03	2,46	3,10	8,91
Tiges.....	0,04	2,28	2,31	2,33
Feuilles.....	0,38	4,07	5,67	8,84
Épis.....	0,05	2,03	1,95	3,04

La silice s'accumule de plus en plus dans les feuilles, un tiers s'y trouvant insoluble. Les tiges sont plus pauvres en silice soluble que les racines, la silice y étant d'ailleurs entièrement sous cette forme. Le minimum est dans l'épi, au moins pour la silice soluble, un tiers s'y trouvant d'ailleurs sous forme insoluble.

Ce sont les mêmes résultats, plus accentués encore que dans la période précédente.

VI. — *Dessiccation de la plante. Récolte* (18 *août* 1891).

	SiO^2 soluble			
	dans l'eau	dans KHO froide.	dans KHO tiède.	SiO^2 totale.
Racines.....	0,01	1,39	1,93	32,6
Tiges.....	0,19	3,06	3,08	3,65
Feuilles.....	0,33	6,22	6,85	11,04
Épis.....	0,07	1,70	1,81	2,11

La racine semble avoir cessé d'absorber de la silice aux dépens du sol, et, par suite, sa richesse relative en silice soluble a diminué. La tige, au contraire, s'est enrichie en silice, et la formation de la silice insoluble, qui avait lieu dans les feuilles au cours des périodes précédentes, s'est étendue maintenant à la tige. Au contraire, les feuilles sont de plus en plus riches en silice soluble, aussi bien qu'en silice totale. Enfin l'épi est toujours la région la plus pauvre en silice, circonstance due sans doute à l'extrême pauvreté de la graine en silice, attestée par nos analyses. Ces résultats caractérisent la marche de la silice dans les graminées.

N° 90. — Recherches sur les substances humiques;
par **MM. BERTHELOT** et **G. ANDRÉ.**

La terre végétale est constituée par l'association de divers composés minéraux, tels que silicates, sels d'alumine, carbonate de chaux, etc., avec des composés organiques bruns, appartenant à la famille des corps humiques, et qui jouent un rôle essentiel dans la fertilité du sol et dans la végétation. Toutefois ce rôle a été jusqu'ici plutôt constaté par l'observation des praticiens que défini et analysé par l'expérimentation des savants : c'est une des grandes inconnues de l'agriculture.

Non seulement ces composés, ou plutôt les produits de leur transformation, jouent un rôle essentiel dans la nutrition des plantes et spécialement dans la circulation des produits azotés; mais ils concourent dans une certaine mesure à l'aptitude du sol à retenir certains sels minéraux et à les conserver en réserve, malgré l'action dissolvante de l'eau qui traverse les terrains : aptitude résumée par le mot mal défini de *pouvoir absorbant* (1).

Quel que soit l'intérêt agricole que présentent les matières hu-

(1) Ce pouvoir dépend aussi des silicates basiques, étudiés surtout par M. van Bemmelen, dans des travaux très bien faits, publiés de 1877 à 1888 dans les *Landw. Versuch. Stationen*, et qui paraissent presque inconnus en France.

miques, les chimistes paraissent avoir été rebutés par leur fixité, leur insolubilité, leur nature incristallisable. Il n'est guère possible, dans l'état présent de nos connaissances, de les représenter par ces formules de constitution qui préoccupent tant les savants livrés à la chimie organique. Cependant, leur étude présente des problèmes non moins intéressants au point de vue général de la végétation et de la mécanique chimique, en raison des phénomènes d'hydratation et de déshydratation, de condensation moléculaire, de transformation de corps colloïdaux, qui s'y présentent. On aperçoit même dans ces transformations, ainsi qu'il sera dit ultérieurement, quelques-uns des mécanismes physiologiques, en vertu desquels peut se produire l'emmagasinement des énergies extérieures qui préside à la vie végétale.

Telles sont les raisons qui nous ont engagés à entreprendre l'étude méthodique des matières humiques, dérivées des hydrates de carbone. Nous avions examiné d'abord celles qui sont contenues dans la terre végétale; mais elles sont complexes, azotées, d'origine incertaine, et il nous a paru opportun de nous attacher d'abord à des matières humiques formées artificiellement au moyen de principes bien définis, par des procédés connus; et renfermant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Nous parlerons seulement aujourd'hui de la matière obtenue au moyen du sucre de canne et désignée sous les noms d'*ulmine* et d'*acide ulmique*. Elle a été étudiée successivement par Boullay, par Malaguti et par Mulder. Mais la formation de sels de potasse insolubles paraît avoir été méconnue dans certains cas, ces sels étant pris par erreur dans les analyses pour des principes neutres exempts d'alcali, qui auraient été séparés par la potasse de principes acides, solubles dans cet alcali. Les phénomènes que nous avons observés nous paraissent susceptibles d'une interprétation toute différente et que nous croyons utile de présenter d'abord, pour plus de clarté.

Le composé brun et insoluble, formé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sucre, doit être regardé comme un anhydride condensé (ou un mélange de plusieurs anhydrides), dérivé de certains acides qui résultent de la métamorphose du sucre. Sous l'influence des alcalis étendus, cet anhydride se gonfle à la façon des colloïdes et il s'établit un équilibre, donnant lieu à la fois à une faible quantité de sels basiques solubles, et même à des sels dérivés d'acides plus hydratés que le corps primitif, et à des sels insolubles qui forment le produit principal. L'insolubilité de ces derniers est telle qu'ils peuvent enlever à l'eau la potasse ou la soude qu'elle ren-

ferme, presque en totalité. Il existe deux séries de sels de cette espèce : les uns, formés dans les liqueurs alcalines concentrées, contiennent une dose équivalente d'alcali sensiblement triple du sel qui résiste aux lavages et demeure définitivement.

Ce dernier sel insoluble est décomposé complètement par l'acide chlorhydrique étendu en excès, qui lui enlève la totalité de sa potasse. Cependant, si l'on met l'anhydride brun initial en présence d'une solution de chlorure de potassium, il décompose une trace de ce sel, en déplaçant de l'acide chlorhydrique, qui rend les liqueurs acides.

La soude, la baryte, la chaux se comportent à peu près comme la potasse. Quant à l'ammoniaque, elle forme des sels amidés, conformément à son action connue sur les anhydrides d'acides polybasiques.

Résumons les faits les plus importants.

La matière dérivée du sucre par l'action de l'acide chlorhydrique a fourni, suivant le degré de dessiccation :

C	66,41 à 63,91
H	4,57 à 4,50
O	29,02 à 31,51

ni cendres ni chlore retenus.

La composition n'est pas fixe, parce que le degré de déshydratation du composé varie avec l'intensité de l'action de l'acide chlorhydrique et de la dessiccation ultérieure. Les premiers chiffres conduiraient à la formule $C^{18}H^{14}O^{6}$; les seconds à la même formule augmentée d'une certaine dose d'eau un peu inférieure à 1 molécule : soit $C^{18}H^{16}O^{7}$. C'est à cette dernière formule que répond aussi l'acide brun, tel qu'on l'obtient ensuite en le séparant de ses sels alcalins à froid, par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique; mais il perd rapidement une certaine dose d'eau, même à la température ordinaire, comme il arrive pour les lactones et corps analogues, ce qui fournit un mélange d'anhydride et d'acide normal. L'équivalent de ces corps est déterminé, comme il va être dit, par l'analyse de leurs sels. Nous appellerons le premier composé *anhydride humique;* le second représentant l'acide proprement dit, lequel est susceptible d'une hydratation encore plus avancée sous l'influence prolongée des alcalis.

L'anhydride humique, mis en contact avec l'eau, s'y gonfle peu à peu et finit par acquérir une consistance gélatineuse; il se comporte comme un colloïde.

Action des alcalis : potasse. — Les bases fixes déterminent l'hy-

dratation complète de la portion d'anhydride, mélangée avec l'acide lui-même. En même temps, elles forment avec l'acide divers composés, suivant des proportions différentes et qui attestent le caractère polybasique de l'acide. Tels sont :

1° Un sel monobasique, insoluble, et qui subsiste, même après des lavages extrêmement prolongés à l'eau froide;

2° Un sel tribasique, insoluble, mais que l'eau décompose peu à peu, à froid, et dont elle finit par extraire les deux tiers de l'alcali, primitivement fixé;

3° Un sel plus basique encore, et qui se distingue parce qu'il est soluble.

Ces phénomènes ont été observés surtout avec la potasse et la soude; ils se manifestent aussi avec la baryte et la chaux.

La formation des sels potassiques et sodiques insolubles mérite particulièrement d'être remarquée : elle détermine la séparation presque totale de la potasse et de la soude, dans leurs solutions aqueuses, même étendues, et elle doit jouer un certain rôle dans les réactions physiologiques exercées entre les racines des plantes et la terre végétale.

L'ammoniaque agit différemment des autres alcalis : elle produit avec l'anhydride humide un acide amidé spécial, ou, pour mieux dire, les sels ammoniacaux de cet acide amidé. Une portion de l'azote ammoniacal passe ainsi à l'état de composé organique stable et insoluble sous l'influence de l'acide humique; réaction également fort intéressante dans les études relatives à la terre végétale.

Sel monopotassique insoluble. — Ce sel isolé par des lavages prolongés à froid, puis desséché, constituait, après dessiccation, une matière noirâtre, cornée, dure et brillante; sa poudre était brun foncé. L'analyse conduit à la formule $C^{18}H^{15}KO^{7} + H^{2}O$.

		Trouvé.
C	54,0	53,9
H	4,2	3,9
O	32,0	32,3
K	9,8	9,9

L'eau d'hydratation admise ici peut être enlevée par une dessiccation un peu plus énergique.

Le composé que nous venons de décrire paraît identique avec l'ulmine de Malaguti, qui y aurait méconnu la présence de la potasse.

Ce sel est décomposé, à quelques centièmes près, par l'acide acétique étendu; et presque en totalité par l'acide chlorhydrique avec

quelque indice d'un léger partage qui se manifeste en mettant l'acide humique en présence d'une solution étendue de chlorure de potassium.

L'acide carbonique n'exerce au contraire qu'une action faible.

La formation du sel monopotassique, que nous venons d'étudier, a lieu même avec la potasse (en excès) dissoute dans 120 fois son poids d'eau ; l'anhydride humique enlevant à l'eau la dose d'alcali nécessaire pour constituer le sel insoluble.

On peut même dépouiller ainsi presque entièrement de potasse une solution aqueuse, fût-elle très étendue.

Cette aptitude de l'acide humique à former des sels potassiques insolubles est une circonstance dont il est essentiel de tenir compte dans l'étude des réactions de la terre végétale, qui renferme des composés du même ordre.

Sel potassique tribasique insoluble. — Le composé monobasique insoluble, qui vient d'être décrit, s'obtient par un lavage prolongé. Mais la potasse fixée du premier coup sur l'anhydride humique, toujours à l'état insoluble, c'est-à-dire unie au composé qui demeure sur le filtre, sans aucun lavage ultérieur, est bien plus considérable. En opérant en présence d'un excès d'alcali, on a trouvé cette dose triple de la précédente.

Nous avons vérifié, par des essais spéciaux, que la potasse, en formant ces composés, ne détermine à froid aucun dédoublement ou transformation de l'acide humique, à dose appréciable du moins.

La soude a formé avec l'acide humique, dans les mêmes conditions que la potasse, un composé insoluble, résistant aux lavages à froid même prolongés

$$C^{18}H^{15}NaO^{7} + H^{2}O$$

et un composé insoluble formé sans aucun lavage

$$C^{18}H^{13}Na^{3}O^{7} + nH^{2}O.$$

La baryte et la chaux ont fourni des résultats similaires, quoique moins nets, en raison de la difficulté plus grande de séparer les deux sels par lavage.

L'ammoniaque, agissant à froid par digestion prolongée (à l'abri de l'oxygène) a fourni un sel initial amidé insoluble, dérivé de trois molécules humiques

$$C^{54}H^{47}AzO^{19}, AzH^{3}.$$

Les acides minéraux prennent l'ammoniaque en laissant l'acide amidé insoluble $C^{54}H^{47}AzO^{19}$, soit

$$3C^{18}H^{16}O^{7} + AzH^{3} - 2H^{2}O.$$

En somme, l'ammoniaque se fixe sur l'anhydride humique, en fournissant les sels ammoniacaux d'acides amidés d'un caractère spécial et qui se rapprochent, par leur stabilité, des acides dérivés de la fonction alcoolique.

D'après l'ensemble de ces observations, l'anhydride humique participe à la fois des propriétés des anhydrides acides et des anhydrides alcooliques, et il est comparable à certains égards aux lactones. Il tend donc à rentrer dans les cadres connus de la chimie organique. C'est d'ailleurs ce que son origine, en tant que dérivé des glucoses, aldéhydes-alcools polyatomiques, permettait de prévoir. En tout cas, le rôle des matières humiques dans la végétation, pour la fixation de l'azote, aussi bien que pour la fixation des alcalis, tire des expériences actuelles une nouvelle lumière.

N° 91. — Recherches calorimétriques sur l'acide humique dérivé du sucre; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Nous allons examiner la chaleur mise en jeu dans la formation de l'acide humique et de ses sels, dans les changements successifs que l'acide éprouve au contact de l'eau et des alcalis.

1. *Formation de l'acide humique.* — Commençons par cette dernière formation. On a brûlé l'acide humique dans la bombe calorimétrique. L'échantillon employé a été analysé au moment même, afin de tenir un compte précis de son état actuel d'hydratation.

Il répondait à la formule

$$2C^{18}H^{16}O^{7} + C^{18}H^{14}O^{6},$$

c'est-à-dire à un système dissocié au tiers.

Tous calculs faits, la combustion a dégagé 5880 calories pour 1 gramme de matière brûlé.

Ces chiffres s'appliquent à la combustion à volume constant. A pression constante, il faudrait ajouter, d'après les nombres de l'analyse centésimale du composé humique: $0^{cal},2$, valeur négligeable.

D'autre part, la combustion des poids de carbone (diamant) et d'hydrogène qui forment ce composé, s'ils étaient libres, dégagerait: $+6611^{cal}$. La chaleur dégagée par l'union de ces éléments entre eux et avec l'oxygène, pour constituer l'acide humique dans son état présent, a donc été $6611 - 4880 = 731^{cal}$ pour 1 gramme de produit.

Comparons ce chiffre avec la chaleur de formation de l'eau, au moyen des éléments de l'acide humique.

Si l'oxygène de cet acide, supposé libre, s'était uni à l'hydrogène libre pour former de l'eau, qui se serait combinée ensuite avec le carbone (et le surplus de l'hydrogène), la formation seule de cette eau aurait dégagé $+1539^{cal}$. D'où il suit que la seconde réaction aurait *absorbé* -628^{cal}.

Telle est l'énergie emmagasinée dans 1 gramme d'acide humique en le supposant constitué par la combinaison de l'eau préexistante (théorie ancienne des hydrates de carbone, ou calcul de Dulong).

Cette *réserve d'énergie représente le neuvième de la chaleur de combustion totale* du composé, ou, si l'on aime mieux, le huitième de la chaleur de combustion du carbone qu'il renferme.

L'un de nous a insisté depuis longtemps sur ces réserves d'énergie des hydrates de carbone naturels et de leurs dérivés. Dans le cas présent, la réserve est d'un sixième environ pour le glucose ou le saccharose, tandis qu'elle est d'un huitième pour l'acide humique.

Il y a donc dégagement de chaleur dans la condensation moléculaire, accompagnée de déshydratation, qui engendre ce dernier acide (1).

En d'autres termes, nous avons ici une nouvelle preuve de cette loi générale énoncée par l'un de nous : que *les condensations moléculaires avec élimination d'eau*, ou d'autres éléments, *qui aboutissent au charbon comme terme ultime, s'accomplissent avec dégagement de chaleur et perte graduelle d'énergie.* Le phénomène est inverse à cet égard de l'effet produit par une dissociation simple, c'est-à-dire accomplie sans condensation, laquelle est nécessairement endothermique. Ici, au contraire, une élévation de température donne lieu à un dégagement de chaleur. Le phénomène est cependant réversible dans certaines conditions ; mais il ne l'est pas par un simple abaissement de la température.

Ces conclusions sont indépendantes de toute formule spéciale de l'acide humique ; il est facile de les rapporter à une formule déterminée.

On trouve ainsi pour 1 molécule $C^{18}H^{16}O^{7}$

$$+1983^{Cal},2.$$

(1) Pour plus de rigueur, il faut tenir compte du léger excès d'hydrogène de l'acide humique ; en raison de la formation d'un composé complémentaire, tel que l'acide formique. Nous donnons plus loin ce calcul.

La *chaleur de formation de l'acide humique par les éléments* est dès lors

$$C^{18}\,(\text{diam.}) + H^{16} + O^{7} = C^{18}H^{16}O^{7} \ldots\ldots + 266^{Cal},2$$

La formation, à partir du carbone, de l'hydrogène excédant et de l'eau, est facile à calculer. En effet, la formation de $7H^2O$ dégageant $+ 483^{Cal}$.

$$C^{18}\,(\text{diam.}) + H^{2} + 7H^{2}O \text{ liq., absorbe} \ldots\ldots - 216^{Cal},8$$

Or, la formation du glucose, générateur initial, par le carbone et l'eau, d'après les expériences de l'un de nous,

$$C^{6}\,(\text{diam.}) + 6H^{2}O, \text{ absorbe} \ldots\ldots\ldots\ldots - 109^{Cal},1$$

soit pour 3 molécules de glucose $- 327^{Cal},2$.

On voit que la réaction qui changerait 3 molécules de glucose en 1 molécule d'acide humique (avec perte d'eau) dégagerait environ $+ 110^{Cal}$. Ces chiffres précisent les considérations précédentes.

Dans ce qui précède, nous avons négligé l'excès d'hydrogène, H^2, pour simplifier. Il convient d'y revenir. Cet excès résulte d'une réaction complémentaire mal connue, développant un corps plus oxydé, tel que l'acide formique, CH^2O^2, correspondant à la reproduction de la molécule CH^2O, génératrice primitive des glucoses. Or, l'oxygène ne devenant pas libre dans cette réaction, pas plus que l'hydrogène, le phénomène thermique résultant ne saurait modifier notablement nos conclusions.

Supposons, pour préciser, que cet hydrogène, H^2, résulte d'un dédoublement simple, accompli corrélativement, tel que

$$C^{6}H^{12}O^{6} + 6H^{2}O = 6CH^{2}O^{2} + 6H^{2},$$

dédoublement impossible directement, mais qui peut avoir lieu en raison de l'énergie complémentaire mise en jeu par la déshydratation du glucose et la condensation moléculaire simultanée. Dès lors, le système réel entrant en jeu dans la réaction sera

$$\left\{\begin{array}{l} C^{6}H^{12}O^{6} + 6H^{2}O = 6CH^{2}O^{2} + 6H^{2}, \text{ absorbe} \ldots\ldots - 144^{Cal},1 \\ (3C^{6}H^{12}O^{6} + H^{2} = C^{18}H^{16}O^{7} + 11H^{2}O) \times 6, \text{ dégage} \ldots\ldots + 110^{Cal},4 \times 6 = + 662^{Cal},4 \end{array}\right.$$

la chaleur dégagée par le système total serait

$$+ 518^{Cal},4;$$

soit $+ 86^{Cal},4$ pour 1 molécule d'acide humique produite.

II. *Action de l'eau sur l'acide humique.* — Cet acide séché vers 100°, étant ensuite délayé dans l'eau, se gonfle peu à peu et forme une masse pâteuse, et cette masse, jetée sur un filtre, ne laisse écouler que lentement et difficilement l'eau dont elle a été imprégnée.

L'action dissolvante est négligeable, mais il n'en est pas de même de la réaction chimique de l'eau. En effet, au contact de l'eau et de l'acide humique, il se produit un dégagement de chaleur très sensible.

Dans l'état actuel du système, mélange de 2 molécules d'hydrate et de 1 molécule d'anhydride

$$^1/_3(2C^{18}H^{16}O^7 + C^{18}H^{14}O^6),$$

il se dégage, pour chaque molécule humique, $+3^{Cal},9$ par l'action immédiate de l'eau.

Il faut y ajouter + 1 ,0, pour répondre à l'hydratation complète de l'acide humique, ce qui fait pour la réaction à partir de l'anhydride pur

$$C^{18}H^{14}O^6 + H^2O = C^{18}H^{16}O^7 : + 14^{Cal},7.$$

Le chiffre est voisin de la chaleur d'hydratation de l'anhydride acétique (1) : $+ 13^{Cal},9$ (Berthelot et Louguinine). Mais il y a ici cette circonstance remarquable, que l'hydrate humique perd en partie son eau dès la température ordinaire, en formant un système dissocié : condition commune, d'ailleurs, à beaucoup d'acides polybasiques, mais qui se produit d'ordinaire à une température plus haute. L'acide succinique, notamment, se comporte de la même manière vers 250°.

Un tel état de dissociation de l'hydrate humique mérite attention, parce qu'il montre l'une des sources obscures par lesquelles l'énergie étrangère du milieu ambiant peut s'introduire dans les phénomènes de la végétation et dans les actions physiologiques. En effet, sous l'influence des carbonates et silicates alcalins de la terre, les corps analogues à l'acide humique sont aptes à former des sels, en dégageant, en même temps que l'excès de chaleur de neutralisation, cette chaleur d'hydratation définie plus haut. Si maintenant ces sels viennent à être décomposés par les acides proprement dits, engendrés au sein des végétaux, les acides analogues à l'acide humique seront régénérés au contact du sol et de la plante, par une action chimique proprement dite. Mais presque

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 5e série, t. 6, p. 294.

aussitôt les hydrates acides, engendrés au premier moment, se dissocient partiellement avec formation d'anhydrides et absorption de chaleur, le système reprenant ainsi, aux dépens du milieu ambiant, l'énergie perdue lors de l'hydratation des acides.

Or, ce cycle de réactions peut être reproduit un grand nombre de fois, corrélativement avec la formation des acides végétaux et avec l'absorption des alcalis par les plantes, de façon à renouveler sans cesse une introduction d'énergie étrangère, utilisable dans les réactions internes de l'être vivant.

III. *Action de la potasse sur l'acide humique.* — Pour mieux faire entendre cet ordre de phénomènes, examinons la réaction de la potasse sur l'acide humique, tant d'une manière immédiate que sous l'influence du temps, en opérant sur l'acide pris à divers termes d'hydratation.

La chaleur totale dégagée, pour 338 grammes de matière, a été trouvée dans deux essais

$$+19^{Cal},5 \quad \text{et} \quad +20^{Cal},0.$$

Pour évaluer l'effet complet, il convient d'ajouter les $3^{Cal},9$, dégagées lors de l'action initiale de l'eau, ce qui a fait en tout dans nos expériences

$$+23^{Cal},4 \quad \text{à} \quad +23^{Cal},9.$$

Sur cette chaleur dégagée, $+18^{Cal}$ environ répondent à la formation (à partir du mélange d'anhydride et d'hydrate humique mis en expérience) du sel monobasique insoluble et stable, c'est-à-dire susceptible de résister à l'action prolongée de l'eau froide. Si tout l'acide humique initial était à l'état d'hydrate, on aurait 4,9 en moins, ce qui ramènera le chiffre à $+13^{Cal},1$, valeur comparable à la chaleur de formation des acétates, benzoates, dans l'état dissous ; tandis que l'humate alcalin est insoluble.

Ceci posé, nous avons trouvé $+6^{Cal},0$ pour l'union de ce premier sel avec deux nouveaux équivalents de potasse, en formant le sel tribasique, sel également insoluble, mais moins stable et séparable en alcali libre et sel monobasique, par l'action prolongée de l'eau froide, employée en très grande masse.

Cette formation successive des humates alcalins polybasiques, à valeur thermique et à stabilité corrélative décroissante, n'est pas sans analogie avec celle des phosphates.

En résumé : 1° l'acide humique est un acide polybasique, susceptible de perdre une partie de son eau d'hydratation par simple dessiccation, et même au sein de l'eau, dès la température ordinaire, en vertu d'une véritable dissociation.

2° Dans cet état, il s'unit à 3 équivalents de potasse, en formant des sels insolubles : le premier est monobasique, fort stable, formé avec un dégagement de $+18^{Cal}$; c'est-à-dire avec un dégagement comparable à la chaleur de formation des sels alcalins solides produits par les acides minéraux énergiques en solution étendue.

Depuis l'hydrate humique non mélangé d'anhydride, on a trouvé $+13^{Cal},1$; valeur de l'ordre des chaleurs de formation des sels alcalins solubles, au moyen des acides normaux.

Les deux équivalents de base, qui s'unissent ensuite à ce premier sel, en formant un sel tribasique, également insoluble, dégagent beaucoup moins de chaleur, précisément comme il arrive pour les phosphates.

3° Ces matières humiques, comparables à celles du sol, éprouvent ainsi, sous l'influence d'une base, des phénomènes d'hydratation ; puis, par l'action inverse des acides, des effets de déshydratation spontanée, par dissociation : série d'effets capables de constituer un mécanisme en vertu duquel les énergies extérieures seraient continuellement introduites, dans les réactions chimiques accomplies pendant le cours de la végétation naturelle.

4° L'acide humique est formé depuis les sucres avec dégagement de chaleur ; mais ce dégagement ne dépense qu'une portion de l'excès thermique ou énergie emmaganisée dans ces hydrates de carbone, par rapport au carbone et à l'eau, susceptibles d'être formés par leur destruction totale.

Il en résulte que l'acide humique serait formé comme les sucres, depuis le carbonne et l'eau avec absorption de chaleur, c'est-à-dire qu'il renferme un excès d'énergie, susceptible d'être dépensé dans le cours des transformations consécutives qui s'opèrent par des actions purement chimiques, ou avec le concours des agents microbiens, soit dans le sol, soit au contact du sol et des végétaux.

N° 92. — Sur l'oxydation spontanée de l'acide humique et de la terre végétale ; par MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.

Ayant préparé en quantité assez considérable l'acide humique par l'action de l'acide chlorhydrique, soit sur le sucre, soit sur l'amidon, nous avons observé que les échantillons conservés dans des flacons de verre blanc perdaient leur teinte noire du côté exposé à la lumière, même diffuse. La matière prend une teinte jaune, surtout accusée sur les points où elle se trouve en couche mince. La quantité de matière ainsi altérée est faible ; les parties

attaquées absorbant, comme toujours, les radiations lumineuses actives, et protégeant les parties sous-jacentes contre une action ultérieure de la lumière. Nous avons fait, sur cette oxydation spontanée de l'acide humique, des expériences qui ne sont pas sans intérêt, en raison de leur application à la terre végétale.

En effet, il suffit de placer quelques grammes d'acide humique humecté, répartis à la surface d'un grand flacon, et de les exposer à la lumière solaire, pour voir se développer, en peu d'heures, une dose notable d'acide carbonique, en même temps que la matière commence à jaunir, et l'action se reproduit un grand nombre de fois quand on élimine le gaz produit dans chaque essai.

Cette oxydation ne s'étend pas à l'azote de l'air, aucune trace d'acide azotique n'ayant pu être constatée, contrairement à ce que l'un de nous a observé dans l'oxydation de l'éther. La matière brune n'avait pas non plus fixé d'azote.

La même expérience réussit avec l'acide brun que l'on obtient, en traitant la terre végétale à froid par une solution de potasse et précipitant, à l'aide d'un acide, la liqueur filtrée. Cet acide brun renferme un peu d'azote ; mais il est analogue, en somme, à l'acide humique précédent. Il absorbe de même l'oxygène libre, sous l'influence de la lumière et de l'air, en formant de l'acide carbonique et une matière jaune. Seulement l'action est plus lente : probablement parce que le produit a déjà éprouvé un commencement d'oxydation, pendant sa préparation, sous les influences simultanées de l'air et de la potasse.

Quoi qu'il en soit, il donne lieu à la même réaction essentielle que l'acide humique artificiel, en présence de l'oxygène et avec le concours de la lumière.

On voit par ces observations que les matières brunes constitutives de la terre végétale et leurs analogues ont la propriété de s'oxyder directement, en fournissant de l'acide carbonique et en tendant à se décolorer, sous l'influence de l'air et de la lumière solaire.

Ce sont là des réactions purement chimiques, accomplies en dehors de l'influence des microbes, auxquels on a souvent attribué d'une façon exclusive la formation de l'acide carbonique aux dépens de la terre végétale. Quoique le fait même de cette influence ne puisse être révoqué en doute, on voit qu'elle n'est pas indispensable ; car ici nous opérons sur des produits préparés ou extraits au moyen des acides ou des alcalis, et dans lesquels on ne saurait soupçonner la présence des êtres vivants de la terre.

Les matières humiques peuvent donc et doivent même s'oxyder

directement, toutes les fois qu'elles subissent les actions simultanées de l'oxygène et de la lumière, et ces actions sont rendues plus intenses, en raison des façons données au sol par la culture, de sa division et de son ameublissement à l'aide de la bêche et de la charrue. Ces oxydations paraissent de nature à rendre les matières humiques plus aptes à être assimilées par la végétation à laquelle elles concourent. Mais aussi les mêmes actions tendent à déterminer la destruction plus rapide des principes organiques de la terre végétale, soit sous l'influence de la végétation elle-même, soit avec le concours des microbes, qui est incontestable, soit, par voie purement chimique, lorsque la terre est simplement exposée à la lumière. Il est facile, en effet, de constater l'appauvrissement du sol dans les surfaces nues exposées à la lumière, lesquelles se décolorent, émettent de l'acide carbonique et donnent lieu à la formation de composés solubles, susceptibles d'être entraînés ensuite par les eaux météoriques, dans les champs livrés à la culture, aussi bien que dans les flacons de nos laboratoires.

Cette élimination progressive des matières humiques du sol explique la nécessité de leur régénération incessante, tant par la décomposition des plantes mortes que par l'addition du fumier. L'ensemble du sol arable se comporte ainsi comme un être vivant, soumis à une destruction et à un renouvellement perpétuels.

N° 93. — Sur la fermentation du sang; par **MM. BERTHELOT et G. ANDRÉ.**

On sait que le sang, abandonné à lui-même, ne tarde pas à se putréfier, en dégageant des gaz et en formant des produit divers, jusqu'ici peu connus et peu étudiés. Dans le cours de nos recherches sur les transformations des matières végétales et animales, mises en œuvre par l'agriculture, nous avons été conduits à faire quelques expériences relatives à la fermentation du sang. Dans les conditions où nous avons opéré, ce lui-ci a offert des caractères beaucoup plus simples que ceux qui lui sont attribués ordinairement, les produits gazeux proprements dits se réduisant à un seul, l'acide carbonique, exempt d'azote et d'hydrogène; ce qui nous a engagés à faire une analyse aussi complète que possible des principes développés dans cette fermentation. Cette analyse jette quelque lumière nouvelle sur la constitution et le dédoublement des matières protéiques, telle que l'hémoglobine et l'albumine du sérum, constituants fondamentaux du sang.

Nous avons opéré sur du sang de bœuf, recueilli à l'abattoir et défibriné. Sa densité était 1,045, à 15°.

La fermentation a duré cent trente jours dans un bain-marie chauffé à 35° au début et qui a dû être porté vers 45° à la fin ; l'activité des agents microbiens qui la provoquent ayant diminué à mesure, par suite du changement progressif de composition du milieu. Les produits sont : de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, des acides gras volatils et des principes azotés fixes ; le liquide conservait la teinte brun-rougeâtre du sang altéré.

I. *Acide carbonique.* — Les gaz dégagés consistent en acide carbonique, *exempt d'hydrogène et d'azote :* ce qui est très remarquable, une réaction aussi simple n'ayant guère lieu jusqu'à présent que dans le cas de la fermentation alcoolique. Le gaz renfermait des traces d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque. Le poids de l'acide carbonique recueilli à l'état gazeux a été trouvé égal à 22^{gr},5 ; la portion dissoute ou combinée dans le liquide (sous forme saline) : 4^{gr},8, en tout 27^{gr},3. Il contenait 7^{gr},3 de carbone, environ le douzième du carbone total du sang.

II. *Ammoniaque.* — La dose d'ammoniaque formée est très considérable. On a trouvé dans la liqueur les quantités suivantes :

			Azote.
	gr		gr
1° A l'état libre et entraînable par un courant d'hydrogène.....	15,1	c'est-à-dire	12,7
2° A l'état déplaçable par la magnésie à l'ebullition.....	3,6	—	3,0
3° L'eau qui a distillé pendant la fermentation même et passé dans les éprouvettes avec l'acide carbonique, contenait.....	1,2	—	1,0
	20,3		16,7

Ajoutons dès à présent le poids de l'azote retenu à l'état de composés amidés stables, décomposables seulement par la chaux sodée, au rouge, soit 9,7.

On voit que les *deux tiers de l'azote* des principes protéiques environ ont été changés en ammoniaque par la fermentation ; chiffre bien plus considérable que celui observé dans la réaction des alcalis, lors des expériences si connues de M. Schutzenberger.

La comparaison entre les doses d'ammoniaque et d'acide carbonique ainsi régénérés donne lieu à un rapprochement remarquable. En effet, entre les quantités 27^{gr},3 et 20^{gr},3, le rapport est 1,84 ; le rapport des équivalents étant 22/17 = 1,29. L'acide carbonique et l'ammoniaque ont donc été régénérés à équivalents égaux, précisément comme dans la fermentation de l'urée ; c'est-à-dire qu'il s'est formé du carbonate d'ammoniaque : ce qui tendrait à assi-

miler la décomposition des principes protéiques du sang, pour les deux tiers de leur poids moléculaire (quel qu'il soit d'ailleurs), à la décomposition des uréides. Ce sont là des rapports caractéristiques. Jamais jusqu'à présent on n'avait constaté la transformation de l'albumine en urée (ou en ses dérivés) pour une si forte dose. Quant à l'autre tiers de l'azote, il demeure, après fermentation, engagé dans des combinaisons fixes, dont nous parlerons tout à l'heure.

III. *Acides gras volatils.* — Ces acides ont été isolés, en distillant le produit de la fermentation avec de l'acide sulfurique étendu. L'opération a fourni uniquement des acides $C^nH^{2n}O^2$, exempts d'azote. On y rencontre toute la série, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque et au delà; mais la composition moyenne est comprise entre l'acide propionique et l'acide butyrique, les termes extrêmes étant en petite quantité. Le produit de chaque distillation a été changé en sel barytique et analysé séparément.

Les chiffres suivants indiquent la marche de l'opération :

	Carbone gr.
Première distillation. Sels dont la composition est voisine d'un mélange de butyrate et de propionate renfermant.....	21,6
Deuxième distillation. Sels voisins du propionate.....	1,9
Troisième distillation. Sels voisins du propionate.....	1,4
Quatrième et cinquième distillations réunies. Sels voisins du butyrate.....	0,7
Sixième à onzième distillations réunies. Sels voisins du caproate.....	0,9
	26,5

Ces produits sont assimilables à ceux d'une fermentation butyrique, mais avec cette différence capitale qu'ils n'ont pas été accompagnés par un dégagement d'hydrogène.

Aucun composé volatil en dose notable, tel que l'alcool ou l'acétone, n'a été observé, à l'exception d'une trace d'un corps neutre, inflammable, à odeur d'oignon, recueilli pendant l'évaporation des sels barytiques. Ce corps s'oxyde peu à peu dans l'eau, avec le contact de l'air, en devenant acide et en produisant de l'acide sulfurique : il dérive, de même que l'hydrogène sulfuré, du soufre protéique et paraît être un aldéhyde sulfuré.

Le carbone contenu dans les acides gras volatils de la fermentation du sang est sensiblement la moitié de celui que renferment les composés azotés fixes (52^{gr},9), d'après ce qui va être exposé : relation très digne d'intérêt.

IV. *Composés azotés fixes.* — Ces composés ont été examinés après la séparation des acides gras volatils ; l'analyse les a répartis en quatre groupes, savoir : 1° un composé insoluble, de nature humique ; 2° des sels barytiques solubles et cristallisables ; 3° un composé neutre ou acide, soluble dans l'alcool absolu, incristallisable ; 4° des sels alcalins, insolubles dans ce menstrue, les uns cristallisables, les autres non. Le détail de cette analyse sera donné ailleurs.

Le tableau suivant résume l'ensemble des résultats observés dans la fermentation du sang :

	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	Somme.
	gr	gr	gr	gr	gr
I. Acide carbonique.....	7,3	»	»	20,0	27,3
II. Ammoniaque.....	»	3,6	16,7	»	20,3
III. Acides gras volatils ...	26,5	4,4	»	21,1	52,0
IV. Composés azotés fixes.	53,0	8,0	9,7	32,4	103,1
	86,8	16,0	26,4	73,5	202,7

Comparons ces résultats avec la composition initiale

C.....	87,0
H.....	11,8
Az.....	26,0
O.....	37,6
Somme.....	162,4

Il y a accroissement de poids considérable, 40gr,3, soit un quart environ ; mais cet accroissement ne porte pas sur tous les éléments.

Le carbone et l'azote se retrouvent, comme il doit être ; mais l'hydrogène et l'oxygène ont augmenté, aux dépens des éléments de l'eau qui dissolvait les principes protéiques.

L'hydrogène ainsi fixé s'est élevé à.....	1,2
L'oxygène ainsi fixé s'est élevé à.....	35,9

Ces nombres sont sensiblement dans le rapport de 1 : 8, c'est-à-dire dans celui des éléments de l'eau. La seule transformation essentielle subie par ces éléments est donc une fixation d'eau, l'oxygène de l'acide carbonique et autres acides, ou l'hydrogène de l'ammoniaque et autres corps amidés, n'ayant pas été emprunté en proportion excédante.

Il y a plus, pour chaque molécule d'ammoniaque formée, soit 17gr,0, il y a sensiblement fixation de quatre équivalents d'hydro-

gène, soit 2 molécules d'eau, $2H^2O$, le rapport caractéristique des nitriles.

Remarquons, d'autre part, que l'acide carbonique et l'ammoniaque ont été régénérés à poids moléculaires égaux, c'est-à-dire suivant le rapport caractéristique de l'urée dans l'hydratation; cela implique seulement la fixation d'une molécule d'eau H^2O pour 1 équivalent d'azote. Mais cette urée n'était pas libre, et elle résulte sans doute de la destruction des uréides. Or celles-ci exigent la fixation préalable d'une première molécule d'eau : nous retrouvons ici les 2 molécules d'eau fixées dans la fermentation du sang et qui répondent à deux phases, au moins virtuelles, du phénomène. Cependant un tiers de l'azote est demeuré sous la forme de composés azotés stables.

La répartition du carbone n'est pas moins digne d'intérêt; un douzième environ s'étant séparé, sous forme d'acide carbonique, répondant aux uréides détruits, et le surplus s'étant partagé pour un tiers en acides gras, exempts d'azote et pour deux tiers en composés amidés.

Sans doute ces résultats, obtenus par fermentation, sont la conséquence de transpositions moléculaires aussi profondes que celles qui engendrent l'alcool aux dépens du sucre. Mais elles n'en méritent pas moins, en raison de leur simplicité, une attention particulière, tant pour les problèmes relatifs à la constitution des albuminoïdes que pour ceux qui touchent à leurs transformations dans la nutrition animale, transformations dont certaines sont produites, elles aussi, par de véritables fermentations.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Préparation et propriétés du fluorure d'acétyle; M. MESLANS (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 1020). — Ce corps a été préparé de plusieurs manières. Par l'action du chlorure d'acétyle sur le *fluorure d'argent*, le rendement est mauvais. Avec le *fluorure d'arsenic*, le rendement est bon, mais il est difficile d'ob-

tenir un produit exempt de chlore et d'arsenic. On peut l'obtenir également avec le *fluorure d'antimoine*, mais le procédé le plus avantageux et le plus rapide consiste à faire réagir le chlorure d'acétyle sur le *fluorure de zinc* séché dans le vide à 250°.

On verse dans un matras de verre, maintenu dans un milieu réfrigérant et fermé à l'aide d'un bouchon de caoutchouc, 150 gr. de chorure d'acétyle récemment distillé.

On introduit dans ce matras, par portions de 10 grammes, 100 grammes de fluorure de zinc sec. On scelle le matras, que l'on porte doucement à 40° en l'agitant.

On le refroidit de nouveau et, après l'avoir ouvert, on le met en communication avec un serpentin de plomb, refroidi, dont l'extrémité inférieure s'engage dans le col d'un matras bien sec, en traversant un bouchon de caoutchouc.

Ce bouchon laisse passer également un tube recourbé, garni de fragments de chlorure de zinc fondu.

Le matras contient une petite quantité de fluorure de zinc et est placé dans la glace. On distille au bain d'eau à 35-40° le produit de la réaction, qui se débarrasse, au contact du fluorure, des dernières traces de chlorure d'acétyle. Une seconde distillation, effectuée avec les mêmes précautions, fournit le fluorure d'acétyle pur, que l'on peut conserver dans le verre sec. La plus petite quantité d'humidité suffit pour amorcer sa décomposition, qui se continue grâce à l'attaque du verre.

Il suffit de munir le vase qui contient le fluorure d'acétyle d'un tube de dégagement se rendant sur la cuve à mercure, et de le chauffer avec la main, pour recueillir un gaz que l'on manie facilement sur le mercure sec à + 25°.

Le fluorure d'acétyle, ainsi obtenu, est un gaz incolore, qui ne fume pas à l'air. Il brûle avec une flamme bleue, en produisant un mélange de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'acide fluorhydrique. Son odeur rappelle celle de l'oxychlorure de carbone. Introduit dans les voies respiratoires, son action n'est pas immédiate, mais, après quelques minutes, il produit de l'oppression accompagnée d'une vive irritation des bronches. Respiré en quantité un peu forte, il peut provoquer des crachements de sang.

L'eau en dissout environ 20 fois son volume, puis le décompose lentement. L'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, etc., le dissolvent en toute proportion. Il se liquéfie sous la pression atmosphérique ($H = 750^{mm}$) à + 19°,5. Il peut donc également être considéré comme un liquide et facilement étudié à cet état. C'est alors un liquide incolore très mobile, miscible à l'alcool, à l'éther,

au chloroforme. Il se dissout en toute proportion dans la benzine, l'alcool amylique, l'essence de térébenthine, l'acide acétique cristallisable. Il ne se mélange ni à l'eau ni au sulfure de carbone, qui le dissolvent en petite quantité. Il dissout très peu l'iode, qui le colore en rouge clair. Le brome s'y dissout en plus grande proportion. Le fluorure d'acétyle ne dissout pas sensiblement le soufre. Il en est de même des matières grasses. Refroidi au moyen du chlorure de méthyle, à — 23°, sa tension de vapeur est encore de 118 millimètres. Soumis à un froid de — 55°, il ne se solidifie pas; sa tension est alors voisine de 10 millimètres.

Sa densité de vapeur est normale. P. A.

Sur les propriétés chimiques et sur l'analyse du fluorure d'acétyle; M. MESLANS (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1069). — Dans le mémoire précédent, on a vu comment on pouvait obtenir le fluorure d'acétyle.

L'eau décompose ce corps de la même façon que le chlorure d'acétyle, mais avec plus de lenteur et moins d'énergie.

La potasse, la soude, en solution aqueuse, décomposent très rapidement le fluorure d'acétyle : il se forme un mélange de fluorure et d'acétate alcalins.

La chaux anhydre, introduite dans une éprouvette remplie de fluorure d'acétyle gazeux, absorbe le gaz en produisant du fluorure de calcium et de l'anhydride acétique, d'après la réaction

$$2(C^2H^3OFl) + CaO = CaFl^2 + (C^2H^3O)^2O.$$

Le gaz ammoniac réagit avec énergie sur le fluorure d'acétyle liquide.

Il se forme une masse blanche, cristalline, dans laquelle le microscope révèle l'existence de deux corps distincts. Si l'on épuise la masse par l'éther bouillant, celui-ci laisse un résidu de fluorure d'ammonium; l'éther évaporé abandonne de belles aiguilles ramifiées inodores d'acétamide, fondant à 78°. Si l'on opère sur le mercure avec le fluorure d'acétyle gazeux, on constate qu'un volume de fluorure se combine exactement avec deux volumes de gaz ammoniac. La réaction doit donc s'exprimer ainsi

$$CH^3COFl + 2AzH^3 = CH^3COAzH^2 + AzH^4Fl.$$

L'aniline agit aussi vivement sur le fluorure d'acétyle; il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'acétanilide fondant à 115°

$$C^2H^3OFl + C^6H^5AzH^2 = C^6H^5AzHC^2H^3O + HFl.$$

L'alcool absolu dissout le fluorure d'acétyle en toute proportion ; mais les deux corps ne réagissent pas immédiatement. Après un contact de quelques heures en vase clos, on constate qu'il s'est formé de l'acide fluorhydrique et de l'éther acétique qui se séparent par l'addition d'eau :

$$CH^3COFl + C^2H^5OH = CH^3CO^2C^2H^5 + HFl.$$

L'alcool amylique se comporte de la même façon et fournit de l'acétate d'amyle. Le fluorure d'acétyle n'agit que difficilement sur l'acétate de soude ; après quatre heures de chauffe, à 100°, en tube scellé, la réaction n'a porté que sur une faible portion des corps mis en présence. Il s'est formé du fluorure de sodium et de l'anhydride acétique.

L'amalgame de sodium n'agit pas sensiblement sur le fluorure d'acétyle liquide ; il en est de même du sodium métallique. Porté au rouge sombre, ce dernier décompose, avec incandescence, le gaz fluorure d'acétyle ; il se forme du fluorure de sodium, du charbon et une petite quantité de liquide.

L'analyse du fluorure d'acétyle a été faite d'après la méthode employée par M. Moissan pour analyser le fluorure d'éthyle : tube de cuivre rempli d'oxydes de cuivre et de plomb.

Le fluor se dose en introduisant une ampoule contenant le corps pesé dans un flacon renfermant de l'acétate de calcium. P. A.

Action de l'acide cyanhydrique sur le calomel ; CHEYNET [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 456]. — Une solution d'acide cyanhydrique au contact du calomel met en liberté une certaine quantité de mercure, et la liqueur prend une acidité très marquée, due à l'acide chlorhydrique, car elle colore en rouge la tropoléine, ce que ne font isolément ni le calomel ni l'acide cyanhydrique.

Si l'on traite à froid la liqueur par du carbonate d'argent, on élimine l'acide chlorhydrique ; en filtrant et en concentrant, on obtient une cristallisation de cyanure mercurique contenant des traces de cyanure d'argent.

Par conséquent, l'acide cyanhydriqve décompose le calomel avec formation de mercure métallique, d'acide chlorhydrique libre et de cyanure mercurique. AD. F.

Contribution à l'histoire des composés carbosiliciques ; P. SCHÜTZENBERGER (*C. R.* 1892, t. **114**, p. 1089). — Dans des travaux précédents, l'auteur a obtenu des

composés ternaires formés de carbone, de silicium et d'oxygène, ou de carbone, de silicium et d'azote. Ces corps, assez semblables d'aspect, ne se distinguent bien que par l'analyse. Ils sont tous difficiles à brûler.

En se plaçant dans des conditions nouvelles, l'auteur est arrivé à obtenir un carbure de silicium nouveau, dont la composition répond à la formule simple SiC. Les faits observés permettent, de plus, de mieux se rendre compte des phénomènes qui se passent lors de la synthèse de l'oxycarbure SiCO et de l'azotocarbure Si^2C^2Az décrits précédemment.

On introduit dans un petit creuset en charbon de cornue, d'une capacité de 20 à 30 centimètres cubes environ, fermé par un couvercle de même substance bien ajusté, un mélange de silicium cristallisé et pulvérisé et de silice pulvérulente, dans les proportions de 1 partie de silicium et de 2 parties de silice, ou de parties égales.

La silice n'intervient pas dans la réaction ; elle n'a pour but et effet que de diviser le silicium, de permettre à l'atmosphère active d'oxyde de carbone et d'azote d'agir plus complètement, en empêchant la masse de s'agglomérer et de devenir compacte.

Le creuset est placé dans un second creuset en terre réfractaire, un peu plus grand, dans un lit de brasque de noir de fumée qui l'enveloppe complètement. Ce second creuset est lui-même protégé par un troisième d'assez grande dimension, les espaces vides étant remplis de noir de fumée bien tassé.

Dans ces conditions, on peut chauffer au rouge vif tout le système, pendant plusieurs heures, sans que le creuset interne en charbon de cornue soit le moins du monde attaqué par des gaz oxydants.

On chauffe au rouge vif.

Au bout de quelques heures, tout le silicium est attaqué ; la masse introduite dans le creuset, de façon à le remplir presque entièrement, reste friable et se détache facilement des parois du creuset en charbon, qui restent polies et ne paraissent avoir subi aucune altération.

On connaît le poids du creuset vide, le poids et la composition du mélange, le poids du creuset avec le mélange, ce qui permet de constater après expérience : 1° que le creuset n'a pas sensiblement changé de poids ; 2° que le creuset avec la matière a subi une augmentation de poids correspondant à peu près à la moitié

de celui du silicium employé. Voici, du reste, les résultats numériques trouvés :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Tare du creuset vide avant.....	15,802	15,862	»
Tare du creuset avec le mélange ..	5,955	6,991	»
Tare du creuset avec le mélange après sept heures de calcination au rouge vif	3,709	1,590	»
Tare du creuset vide après l'expérience.....	15,862	15,797	»
Poids du mélange employé.....	9,847	8,871	16,2
Composition du mélange. { silicium.	5,387	1,853	5,2
Composition du mélange. { silice....	4,460	1,018	11,0
Augmentation de poids du creuset avec la matière.....	+ 2,246	+ 2,401	+ 2,2
Changement de poids du creuset	— 0,06	+ 0,065	+ 0,07

La faible augmentation de poids éprouvée par le creuset de charbon s'explique par l'impossibilité d'enlever, sans l'entamer, une couche de composé carbosilicique qui s'incruste superficiellement. La masse, un peu frittée et verdâtre, retirée du creuset, est broyée; la potasse caustique en solution bouillante ne dégage pas d'hydrogène; il ne reste donc plus de silicium.

Par une ébullition avec de l'acide fluorhydrique moyennement concentré, on dissout toute la silice, ainsi qu'un peu d'azoture de silicium, converti en fluorure d'ammonium et fluorure de silicium, sans dégagement d'hydrogène, et dont la composition doit, par conséquent, répondre à la formule Az^4Si^3. Les $18^{gr},72$ de produit brut obtenu dans les expériences I et II réunies ont donné $0^{gr},501$ d'azote ammoniacal seulement, avec un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud d'un poids égal à $7^{gr},03$, c'est-à-dire inférieur au poids du silicium total employé ($10^{gr},240$).

L'azote ammoniacal trouvé ne correspond qu'à $0^{gr},75$ de silicium converti en azoture Si^3Az^4. Or, d'après l'analyse suivante, la partie insoluble dans l'acide fluorhydrique contient de 63 à 64 0/0 de silicium, et, par conséquent, les $7^{gr},03$ en renferment $4^{gr},49$. Ainsi, sur $10^{gr},240$ de silicium, $0^{gr},75$ environ ont été convertis en azoture Si^3Az^4, $4^{gr},5$ en résidu vert. Le reste, soit 5 grammes, n'a pu être que transformé en produits solubles dans l'acide fluorhydrique et parmi lesquels figure de la silice.

Il résulte de là que le carbone du composé carbosilicique a été fourni non par le creuset, qui n'est pas attaqué, mais par l'oxyde de carbone, qui est réduit au rouge vif par le silicium.

L'analyse du résidu vert clair que laisse le traitement fluorhydrique a été faite de la manière suivante :

On a chauffé dans un creuset en argent un poids connu du produit avec de l'hydrate de potasse pure, amené à fusion tranquille. L'attaque se fait avec incandescence et dégagement d'hydrogène. La masse refroidie est dissoute dans l'eau, filtrée pour séparer de l'oxyde d'argent, neutralisée par un excès d'acide chlorhydrique et évaporée à sec, puis légèrement calcinée. La silice devenue insoluble est lavée et dosée. Comme contrôle, on fait une expérience à blanc et l'on déduit du poids de la silice trouvée celle qui répond à la potasse employée.

$0^{gr},2515$ de produit fondu au rouge avec KOH pure ont donné $0^{gr},353$ de silice, qui se réduit à $0^{gr},341$ de silice, déduction faite de celle apportée par la potasse. Ce nombre correspond à $63^{gr},2$ pour 100 de silicium.

D'autre part, on chauffe au rouge sombre, dans une nacelle en porcelaine contenant la matière et placée dans un tube en verre de Bohême, un poids connu de matière dans un courant de chlore pur, exempt d'air et absolument sec. Le silicium se combine au chlore avec incandescence et production de chlorure de silicium, qui distille et que l'on recueille dans de l'eau.

Le dosage de la silice formée par la décomposition du chlorure de silicium sert de contrôle et prouve que la perte éprouvée par le produit, sous l'influence du chlore, est due à l'élimination de silicium seulement.

L'action étant terminée et le chlore cessant d'être absorbé, on laisse refroidir dans le courant de chlore, puis on chauffe la masse dans un courant d'azote pur et sec afin de chasser le chlore condensé dans le résidu, et l'on pèse.

Le résidu est noir, pulvérulent et en grande partie formé par du carbone divisé, que l'on dose facilement en le brûlant dans l'oxygène et en déterminant la perte résultante ou en pesant l'acide carbonique formé.

En opérant avec les précautions indiquées, la perte totale éprouvée par le produit et due à l'élimination successive du silicium et du carbone, s'élève à 80 0/0 environ. On trouve de plus que les deux éléments sont exactement dans le rapport des poids atomiques.

Le résidu dans la nacelle offre l'apparence du produit initial, dont il ne diffère que parce qu'il est beaucoup moins attaquable par le chlore. On parvient cependant à le résoudre encore en partie en silicium et en carbone, en faisant agir le chlore à une tem-

pérature plus élevée, au rouge vif. $0^{gr},2261$ de ce résidu ont fourni ainsi $0^{gr},1205$ de silicium à l'état de chlorure et $0^{gr},049$ de carbone libre.

Ces nombres répondent aussi au rapport SiC.

Il est resté $0^{gr},057$ de résidu non attaqué et qu'une nouvelle calcination dans le chlore ne modifie plus.

En résumé, la majeure partie de la masse résultant de l'opération, traitée par l'acide fluorhydrique, est constituée par un carbure de silicium SiC, pulvérulent, de couleur vert clair, inattaquable par la potasse en solution bouillante et par l'acide fluorhydrique, infusible et fixe. Ce produit, formé par l'action du silicium sur l'oxyde de carbone, au rouge vif, a fourni à une température plus élevée, au rouge blanc, l'oxycarbure SiCO, déjà décrit dans les mémoires précédents. P. A.

Note sur la glaucine ; J.-A. BATTENDIER [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 350]. — On extrait la glaucine du suc concentré de feuilles de *glaucium luteum* par l'ammoniaque et l'éther de pétrole : ce dernier dissolvant cède l'alcaloïde à l'acide acétique dilué; on n'a plus qu'à précipiter par l'ammoniaque pour obtenir une masse caillebottée très blanche, qui se contracte peu à peu et qui peut être étirée en fils. Cette substance noircit à la longue, même à l'abri de la lumière.

Le bromhydrate peut être obtenu par l'action de l'acide bromhydrique aqueux sur une solution alcoolique de la base; il cristallise en belles aiguilles prismatiques rosées, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool.

La glaucine ou ses sels donnent par l'acide sulfurique concentré une coloration bleu de ciel qui, à chaud, passe lentement au violet; la solution violette ainsi obtenue passe, par addition d'eau, à la teinte fleur de pêcher pâle; si on la sursature par l'ammoniaque, on voit se produire un précipité indigo, très stable, soluble en violet dans l'acide sulfurique.

Un mélange d'acide sulfurique concentré (10^{cc}) et de nitrate acide de mercure (4 gouttes), traité sur une soucoupe de porcelaine par quelques cristaux de glaucine ou d'un de ses sels, donne des stries d'un vert intense, passant peu à peu au rouge. AD. F.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 JUIN 1892.

Présidence de M. LE BEL.

Est proposé comme membre résidant :

M. GRANGER, rue de la Sorbonne, 20, présenté par MM. RIBAN et P. DE CLERMONT.

M. S. DE RACZKOWSKI dépose un pli cacheté.

MM. BÉHAL et DESVIGNES ont étudié l'extrait de suie de bois. Ce produit désigné par Braconnot sous le nom d'asboline a été considéré comme un corps azoté. Il est constitué essentiellement par de la pyrocatéchine et de l'homopyrocatéchine.

Ce composé obtenu par différentes méthodes a été considéré comme un corps liquide; en réalité, c'est un composé solide fusible à 51° et bouillant à 252°, il présente les réactions colorées de la pyrocatéchine.

Ces deux corps précipitent l'albumine et la quinine du sulfate neutre.

M. A. GAUTIER présente, au nom de M. Mourgues, une brochure résumant ses recherches chimiques et physiologiques sur quelques principes immédiats du persil. L'auteur a obtenu un homologue supérieur de l'apiol, le cariol $C^{14}H^{18}O^4$, corps réducteur mais non aldéhydique à fonction encore inconnue. Il est facilement polymérisable et donne un bromo-cariol pentasubstitué $C^{14}H^{13}Br^5O^4$.

M. Mourgues a étudié l'action physiologique du cariol et reconnu qu'elle est de même nature, mais un peu plus faible que celle de l'apiol : ce sont des agents convulsivants et tétanisants qui portent surtout leurs effets sur la moelle spinale et peuvent être utilisés dans les cas d'atonie génito-spinale et de dysménorrhée.

M. Béchamp, au nom de M. Trillat et au sien, présente à la Société chimique le début d'expériences destinées à l'étude des modifications que subit le lait de vache additionné de doses croissantes d'aldéhyde méthylique depuis 0^{gr},0005 jusqu'à 0^{gr},01 par 300 centimètres cubes. Les auteurs font remarquer que, les expériences ayant commencé le 14 mai dernier, la crème étant séparée, le lait écrémé sous-jacent, aujourd'hui 24 juin, est resté parfaitement fluide et qu'aucun dépôt n'existe au fond des vases, ce qui eût immanquablement eu lieu, si, comme on l'admet, il y avait de la caséine en suspension dans le lait

M. Béchamp, à l'occasion de la précédente étude, a soumis le même lait de vache à l'action de l'aldéhyde éthylique pure, venant d'être recueillie à son point d'ébullition. Dans une masse de 300 centimètres cubes, on avait mis 1 centimètre cube d'aldéhyde, et dans une autre masse égale 2 centimètres cubes. L'expérience a commencé le 16 mai. Au 20 juin suivant, le lait du premier vase était coagulé, celui du second ne l'est pas encore le 24 juin et, la crème étant séparée, le lait écrémé d'un liquide n'a rien laissé déposer. L'auteur a noté que, dès le surlendemain, le lait aldéhydé avait jauni dans les deux cas, la coloration allant en se foncant jusqu'à devenir brunâtre, ce qui ne peut s'expliquer que par la formation de la résine d'aldéhyde. M. Béchamp estime que cette résinification de l'aldéhyde témoigne en faveur de l'absence d'acide libre dans le lait, dont la réaction sur le tournesol, qu'il rougit, serait essentiellement due à un bicaséinate alcalin.

M. Adam a obtenu l'éther méthylène-malonique en traitant par les déshydratants ou simplement par la chaleur l'éther isomalique. Ce dernier s'obtient en partant de l'acide pyruvique, fixant CAzH, saponifiant et éthérifiant. L'éther méthylène-malonique ainsi obtenu est identique à celui de M. Zelinsky.

M. Béhal indique à ce propos les conditions de purification de l'éther malonique et insiste sur la nécessité de faire agir l'acide chlorhydrique à la température de l'ébullition de l'eau.

M. Friedel présente au nom de M. Guichard un mémoire sur le dosage de l'amidon et l'action des acides étendus sur la cellulose.

M. A. Gautier fait une communication préliminaire sur une *méthode générale d'extraction des alcaloïdes végétaux ou animaux*. Jusqu'ici on essayait d'extraire des produits naturels une

ou plusieurs bases ; mais le problème général de leur extraction totale et de leur séparation méthodique en familles naturelles n'avait pas été abordé. M. Gautier a essayé, dans ces derniers temps, d'extraire tous les corps salifiables de la chair musculaire grâce à la méthode suivante :

Le bouillon est précipité par l'acétate de plomb et l'excès de plomb enlevé à la liqueur par H^2S. Le plomb entraine quelques acides basiques que l'on peut enlever au précipité par l'acide sulfurique. La liqueur est concentrée et dialysée. La partie dialysée est précipitée par le phosphomolybdate de soude en liqueur assez acide. Tous les alcaloïdes sont précipités, y compris les bases xanthiques, créatiniques et l'ammoniaque même. La potasse ne précipite que si elle dépasse 1,5 0/0 dans la liqueur. Les amides, la tyrosine, la leucine, l'acide urique et les uréides restent imprécipités.

On fait bouillir le phosphomolybdate des bases bien lavé à l'abri de la lumière non comme on le fait généralement avec de la baryte ou de la chaux (ce qui altère plusieurs alcaloïdes), mais avec l'acétate de plomb neutre ; toutes les bases passent à l'état d'acétates.

On peut alors séparer les leucomaïnes en quatre familles principales au moyen de deux réactifs seulement :

a. Bases xanthiques, précipitables par l'acétate de cuivre à chaud, et à froid par le chlorure mercurique.

b. Bases carbopyridiques et analogues, précipitables à froid par l'acétate de cuivre et par le chlorure mercurique. Les sels de plomb les entraînent en partie. On peut les extraire par l'acide sulfurique affaibli.

c. Bases névriniques, hydropyrroliques, etc., non précipitables par le cuivre, mais bien par le sublimé. Ce sont les leucomaïnes plus vénéneuses.

d. Bases créatiniques, de constitution analogue à la guanine et à ses dérivés. Elles ne précipitent ni par l'acétate de cuivre ni par le bichlorure de mercure.

Ces groupes étant ainsi séparés, on peut retirer de chacun d'eux les alcaloïdes qui les composent, grâce à l'action différentielle du chlorure de platine, de l'acide picrique, du chlorure de benzoïle qui précipite les diamides en liqueur sodique, etc.

Comme démonstration de l'avantage de cette méthode dans tous les cas, végétaux ou animaux, M. Gautier a voulu l'appliquer à l'extraction des alcaloïdes d'une plante dont on n'a jamais extrait

qu'une base. Il a pris deux kilogrammes de feuilles de tabac du Lot authentique et en a extrait par sa méthode :

1° Un alcaloïde à odeur nauséuse, bouillant vers 118-122°, non oxygéné, qui paraît être une dihydronicotine $C^{10}H^{16}Az^2$.

2° La nicotine ;

3° Plusieurs autres alcaloïdes volatils et non oxygénés, bouillant jusqu'à la température de 350° ;

4° Deux alcaloïdes fixes, précipitables à froid et à chaud par l'acétate de cuivre ;

5° Enfin deux alcaloïdes fixes et oxygénés, non volatils, non précipitables par l'acétate de cuivre, donnant des chloroplatinates peu solubles.

M. A. Gautier étudie ces diverses bases et n'en parle aujourd'hui que pour prendre date et donner surtout la preuve de l'efficacité de la méthode qu'il recommande dans les cas où l'on a à extraire tous les alcaloïdes d'une matière végétale aussi bien que d'un produit d'origine animale.

M. Le Bel présente une étude de M. Raisonnier sur les produits de la décomposition du glycérinate monosodique à haute température.

M. Trillat donne communication d'un pli déposé à l'Académie des sciences en 1891, dans lequel il indique l'action de la formaldéhyde sur les vins. De très faibles traces d'aldéhyde suffisent à décolorer le vin, lentement à froid, plus rapidement à chaud. Les matières colorantes dérivées de la houille ne sont généralement pas précipitées : quelques-unes sont transformées. Tel est le cas, par exemple, des sels de rosaniline : la matière colorante rouge passe au violet ; il se produit probablement dans ce cas un dérivé de l'anhydroformaldéhydaniline de la forme $C(OH)(C^6H^4Az{=}CH^2)^3$. Ces propriétés de l'aldéhyde formique peuvent donner lieu à de nouvelles méthodes pour l'analyse des vins, soit pour éviter l'emploi du noir animal, soit pour reconnaître les colorants étrangers.

M. Verneuil présente au nom de M. Terreil une note sur la préparation d'un sous-azotate de zinc cristallisé en aiguilles.

M. Bertrand a étudié la composition immédiate des tissus ligneux. Chez les plantes angiospermes, il a reconnu que la cellulose était imprégnée de vasculose, de lignine et de xylane. Cette dernière n'existe pas chez les gymnospermes ; elle y est rem-

placée par une substance, donnant du mannose à l'hydrolyse, associée à une petite quantité de galactane.

La vasculose, très abondante dans la lamelle moyenne, existe en moindres proportions dans les membranes ; les tissus ligneux lui doivent toutes les réactions microchimiques qu'on leur connaît.

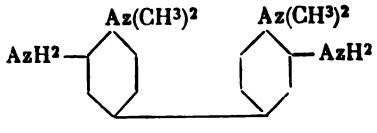
Quant à la lignine, c'est une substance à poids moléculaire élevé, voisine des phénols. Insoluble dans les dissolvants ordinaires, sauf l'alcool étendu et l'acide acétique, elle donne avec les liqueurs alcalines des solutions jaunes brunissant à l'air. En milieu alcoolique, elle se colore en brun acajou par le perchlorure de fer. La lignine fournit des dérivés amorphes avec le brome, l'acide nitrique fumant et les oxydes métalliques ; elle dégage du chlorure de méthyle quand on le chauffe avec HCl concentré et donne de l'acide malique, mélangé d'un peu de trinitrophénol, par l'oxydation à l'aide de l'acide nitrique. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. On y trouve :

C	61.8
H	5.8
Az	1.5

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

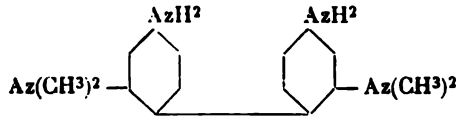
N° 94. — Sur une benzidine tétraméthyl-méta-diamidée ; par M. Charles LAUTH.

Par réduction de la tétraméthylbenzidine dinitrée, MM. Michler et Pattinson ont obtenu un dérivé de la formule suivante :



Ce corps, qui constitue une double ortho-diamine, est peu apte à fournir des matières colorantes. J'ai pensé qu'il en serait autrement avec une benzidine dans chaque groupe de laquelle les ami-

dogènes seraient en position méta. C'est dans ce but que j'ai préparé la base



J'ai pris comme point de départ de mes recherches la métanitrodiméthylaniline $C^6H^4Az(CH^3)^2_{(1)}.AzO^2_{(3)}$. Sous l'action des réducteurs énergiques, cette base se transforme en métamidodiméthylaniline; mais il était probable que, par une réduction moins avancée (réduction en milieu alcalin) on obtiendrait la méta-azodiméthylaniline, puis le dérivé hydrazo, qui se transformerait en la base cherchée, de la même façon que l'hydrazobenzène se convertit en benzidine. C'est en effet le résultat que j'ai obtenu en opérant de la façon suivante :

I. *Préparation et propriétés de la méta-azodiméthylaniline.* — On mélange 40 grammes de métanitrodiméthylaniline, 100 centimètres cubes d'alcool et 40 grammes de poudre de zinc : puis on chauffe à l'ébullition, au cohobateur; on ajoute ensuite peu à peu une solution de 20 grammes de soude caustique dans 100 centimètres cubes d'alcool et on continue à chauffer pendant six heures; par refroidissement le tout se prend en une masse de cristaux rouge-rubis ; on redissout, on filtre et on laisse refroidir ; on recueille les cristaux et on les lave à l'alcool (A).

Les eaux-mères alcooliques (450^{cc}) sont additionnées d'une nouvelle quantité de 40 grammes de m.-nitrodiméthylaniline, de 40 grammes de zinc et de 10 grammes NaOH dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool ; on opère comme précédemment et on recueille à part les cristaux de cette seconde opération, généralement d'un rouge orangé (B).

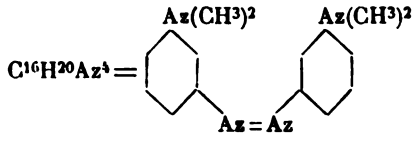
On répète une troisième fois l'opération dans les conditions de la seconde préparation et on réunit les cristaux à la masse B.

Les liqueurs alcooliques évaporées déposent encore des cristaux, mais bientôt elles deviennent noires et visqueuses; elles renferment à ce moment une certaine quantité d'une base (probablement l'amidodiméthylaniline) qui communique à l'eau une fluorescence intense.

Les 120 grammes de m.-nitro donnent environ 30 grammes de cristaux A, et 70 grammes de cristaux B.

Les cristaux B fondent de 105 à 118° ; on les purifie par dissolutions et cristallisations fractionnées jusqu'à ce qu'ils donnent un

point de fusion constant à 118° ; leurs eaux-mères, évaporées, abandonnent encore des cristaux A, et des traces d'un produit très fusible. Ils ont la composition suivante :



	Trouvé.	Calculé.
C.....	70.81	71.64
H.....	7.58	7.46
Az.....	20.90	20.90

La méta-azodiméthylaniline se présente sous la forme de longues aiguilles d'un bel orangé, fusibles à 118° ; elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout aisément dans l'eau acidulée; elle est soluble dans quinze fois environ son poids d'alcool bouillant, d'où elle se dépose presqu'en totalité par le refroidissement; chauffée à 100°, elle devient d'un rouge foncé ; il n'est pas rare de trouver dans une même cristallisation des cristaux rouges et des cristaux orangés; triés à la pince, ils ont présenté le même point de fusion; et redissous dans l'alcool, ils se déposent les uns et les autres sous la forme orangée.

Elle est rapidement attaquée, et transformée par les agents réducteurs, comme nous le verrons plus loin.

Chauffée avec le chlorhydrate d'aniline, elle donne, déjà aux environs de 100°, une induline bleu-violet. Il en est de même si on la chauffe avec 3 parties de paraphénylènediamine et 1 partie d'acide chlorhydrique ; on obtient aux environs de 150° une induline qui teint la soie et le coton tanné en bleu-gris.

Quant aux cristaux A, qui sont d'un beau rouge rubis très brillant, ils sont solubles dans 5 parties d'alcool bouillant ; après un grand nombre de cristallisations, ils fondent invariablement à 106-108°, néanmoins ils paraissent, d'après l'analyse (1), être un mélange ; c'est de l'azo avec une petite quantité d'azoxy; la preuve en est qu'en les soumettant à l'action du zinc (2,5 zinc, 9NaOH, $6H^2O$) pendant trois heures, on les transforme intégralement en azo, fusible à 118°.

II. *Préparation et propriétés de la tétraméthylmétadiamidobenzidine.* — Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique de

(1) C = 70,05 ; H = 7,38 ; Az = 20.

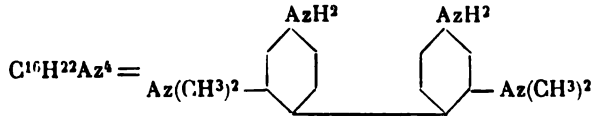
l'azo, fusible à 118°, ou du mélange fusible à 106-108° (essentiellement formé d'azo) avec de la poudre de zinc et de la soude (azo, 100 p.; alcool, 1000 p.; NaOH, 50 p.; Zn, 100), la liqueur se décolore rapidement; elle renferme à ce moment la combinaison hydrazo; mais, oxydable dans ce milieu alcalin, elle régénère avec la plus grande facilité le corps azo, fusible à 118°; une simple filtration à l'air entraîne cette transformation. Il faut donc filtrer rapidement et, si possible, dans un courant de gaz d'éclairage. Pour déterminer la transformation en benzidine, on reçoit la liqueur filtrée dans une solution bouillante d'acide chlorhydrique; après un quart d'heure d'ébullition on laisse refroidir, puis on précipite par du carbonate de sodium et on traite le précipité bien pressé par l'alcool bouillant, qui abandonne la base nouvelle par le refroidissement.

Au lieu d'opérer en milieu alcalin, on peut opérer en milieu acide; 1 partie d'azo est dissoute dans 20 parties d'alcool et dans cette solution bouillante on fait tomber lentement le mélange de 1,25 parties Cl^2Sn, 2 parties ClH, 4 parties H^2O.

Lorsque la liqueur est décolorée, on distille dans l'acide carbonique pour chasser l'alcool; puis on ajoute un excès de soude et on extrait la base par agitation avec la benzine; on distille la benzine à l'abri de l'air et on obtient un résidu cristallin, qu'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'alcool; pour avoir la base tout à fait incolore, il faut la faire cristalliser successivement dans la benzine et dans l'alcool.

Dans les deux cas, on obtient environ 60 0/0 de base du poids de l'azo; à côté il se produit toujours une base huileuse, facilement altérable à l'air; c'est de l'amidodiméthylaniline.

La nouvelle base a pour composition



	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{22}Az^4$.
C	70.73	71.11
H	8.23	8.15
Az	20.6	20.74

La tétraméthylmétadiamidobenzidine $C^{16}H^{22}Az^4$ est une base incolore, cristallisée en longues aiguilles; elle est très soluble à chaud dans la benzine et dans l'alcool, qui l'abandonnent pres-

qu'entièrement par le refroidissement ; l'eau bouillante la dissout très faiblement. Ses sels, le sulfate, le chlorhydrate, le nitrate et l'acétate, sont très solubles dans l'eau.

Elle donne, avec le perchlorure de fer, une coloration orangée, puis brune ; avec le bioxyde de plomb en présence d'acide acétique, une coloration brun-jaune ; avec le bichromate, un orangé vif ; avec l'acide nitreux, un beau violet, passant au brun. Ces différents caractères la différencient nettement de son isomère.

Le nitrite de sodium, ajouté dans une solution refroidie et acide de la nouvelle base, donne, comme on vient de le dire, une coloration violette passant au brun au bout de quelques minutes. Le corps formé ne fournit pas de matières colorantes avec les phénols, les naphtols ou leurs dérivés sulfonés.

On ne réussit pas davantage à faire un composé incolore, soit en ajoutant le nitrite dans un milieu très acide, soit en dissolvant la base dans l'alcool et ajoutant ensuite le nitrite et l'acide. La nouvelle base ne forme donc pas de diazoïque, comme cela, du reste, est le cas général pour les méta-diamines.

En chauffant, au bain-marie, 1 molécule de base avec 1 molécule et demie de nitrosodiméthylaniline en milieu acétique, on la transforme en une matière colorante azinique, qui teint en violet-rouge la soie et le coton mordancé au tannin.

En chauffant la base avec un excès d'acide phtalique en présence de chlorure de zinc, on voit la masse se colorer en jaune foncé, mais il ne se produit pas de matière colorante intéressante. Il en est de même avec la benzaldéhyde et la formaldéhyde ; la condensation s'effectue aisément lorsqu'on chauffe ces corps au bain-marie avec une solution aqueuse du dichlorhydrate de la base, mais la réaction ne va pas plus loin. On pouvait espérer que les deux groupes AzH^2 s'uniraient avec perte d'une molécule d'AzH^3, de même qu'on l'observe dans l'action de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique sur la méta-amidodiméthylaniline, mais cette réaction ne s'est pas réalisée. On ne peut que faire des hypothèses pour expliquer ce résultat négatif.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 95. — Sur l'élimination complète de la baryte dans les sels de strontium ; par MM. BARTHE et FALIÈRES.

Dans une note récente (1), insérée au *Bulletin de la Société chimique*, nous avons fait connaître un mode de préparation des sels

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 7, p. 104.

de strontium purs. La critique qui en a été faite par M. J. Cannepin (1) appelle quelques explications.

Nous devons dire tout d'abord que nous n'avons pas reconnu notre procédé dans la description des expériences de M. Cannepin. Le reproche qu'il lui fait de laisser subsister de la baryte, s'applique en réalité à un mode réduit de préparation, que nous avions nous-même, après expérience, éliminé définitivement. Ce n'est pas sans motif que nous avons recommandé de passer d'abord par le précipité mixte de sulfate de strontiane et de baryte, de transformer ce sulfate en carbonate ne contenant que des traces de baryte (deux à trois millièmes en prenant les précautions d'usage), et enfin de concentrer jusqu'à siccité la dernière solution chlorhydrique, qui doit être peu riche en sel pendant la durée de son contact avec le sulfate de strontiane. On atteint ainsi cette limite dernière de la séparation, que M. Cannepin déclare infranchissable, sans avoir rempli, croyons-nous, les conditions qui permettent de la franchir. Comme nous, M. Cannepin obtiendra certainement du chlorure de strontium absolument privé de baryum, en observant tous les détails, et en faisant porter son examen sur le sel cristallisé, dernier terme de l'opération.

Pour être autorisé à juger un procédé, il faut l'avoir exécuté en entier, et non en détacher arbitrairement une partie, comme l'a fait M. Cannepin, au moins d'après la note à laquelle nous répondons.

Cela dit, nous ne saurions laisser croire que le sulfate de strontiane est absolument insoluble, en présence du chlorure, dans une solution fortement chlorhydrique. Dans notre procédé, qui comporte forcément des liqueurs peu riches en sel, il entre toujours en dissolution une quantité de sulfate de strontiane bien supérieure à celle qui est nécessaire pour éliminer les traces de baryum apportées par le carbonate provenant de la transformation du sulfate.

Les deux expériences suivantes montrent bien qu'il se dissout en tout cas beaucoup plus de strontiane qu'il n'en faut pour précipiter la baryte qui a résisté au traitement antérieur.

On a dissous 1 gramme de chlorure de strontium cristallisé dans quelques grammes d'eau, puis on a ajouté $0^{gr},049$ d'acide sulfurique (1 c. c. de solution normale). Il s'est produit un précipité de sulfate de strontiane ($0^{gr},0918$). On a ajouté de l'eau distillée jusqu'au volume de 80 centimètres cubes, puis 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. La dissolution est devenue absolument limpide par suite de la dissolution intégrale du sulfate de strontiane,

(1) *Union pharmaceutique*, 15 mai 1892, p. 1.

et est restée telle. Dans ce cas la quantité d'acide sulfurique dissous pourrait enlever 70 à 80 millièmes d'impureté, au lieu des 2 à 4 millièmes auxquels nous avons affaire.

Pour nous rapprocher autant que possible des conditions d'expérimentation de M. J. Cannepin, tout en ne concentrant pas trop les conditions de saturation des liqueurs telles que nous les concevons pour l'application de notre procédé, l'expérience suivante a été instituée. Elle montre clairement qu'il se dissout deux fois plus de sulfate de strontiane qu'il n'en faut pour purifier un chlorure contenant 5 millièmes de baryte. Or, notre carbonate provenant du sulfate, ne saurait jamais en contenir cette proportion. Dans 75 grammes d'eau on a dissous $0^{gr},40$ de chlorure de strontium : on a ajouté $0^{gr},147$ d'acide sulfurique. L'addition de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique a amené l'entière dissolution du sulfate de strontiane. On a ajouté 5 grammes de chlorure de strontium; comme on pouvait s'y attendre le liquide s'est troublé profondément. Au bout d'une heure, une portion du liquide filtré précipitait par le chlorure de baryum, surtout à chaud; après quatre heures on a dosé l'acide sulfurique dans 50 centimètres cubes du liquide, débarrassé par filtration du sulfate de strontiane non dissous. Le sulfate de baryte recueilli pesait $0^{gr},031$ (soit $0^{gr},02$ de baryte). La solution contenait une quantité d'acide sulfurique (sulfate de strontiane) capable d'enlever 8 millièmes de baryte au chlorure en dissolution.

Voilà des faits avec chiffres à l'appui que chacun peut vérifier : ils sont de nature, pensons-nous, à clore le débat.

Nous déclarons très sincèrement n'être pas en mesure de discuter ce résultat, tout à fait inattendu sans doute pour le plus grand nombre, que le *sulfate de baryte* précipite à un certain moment la strontiane de ses dissolutions salines, et se substitue à elle comme à la chaux pour fournir un sel barytique soluble. Ce ne serait pas là seulement la condamnation de tout procédé de séparation définitive de la strontiane et de la baryte : le fait aurait une portée générale grave, car il ne tend à rien moins qu'à faire peser une présomption d'inexactitude sur la plupart des dosages classiques de l'acide sulfurique et de la baryte, presque toujours effectués en présence de la chaux.

N° 96. — Sur le pouvoir calorifique de la houille, et les formules à l'aide desquelles on cherche à le déterminer; par M. SCHEURER-KESTNER.

Les travaux que j'ai poursuivis, depuis plus de vingt ans, sur la

chaleur de combustion de la houille, soit seul, soit en collaboration avec mon ami M. Meunier-Dollfus, ont eu pour résultat de démontrer qu'il n'est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances chimiques, de déterminer, autrement que par l'expérience calorimétrique, le pouvoir calorifique d'un combustible minéral. Tout calcul basé sur la composition de la houille ne conduit qu'à des résultats fautifs, en tout cas très incertains. C'est une conclusion à laquelle on peut arriver aujourd'hui, sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'expérience directe : les recherches thermochimiques nous ont familiarisés avec cette idée. Mais il existe une école qui préconise aujourd'hui encore l'emploi des formules. Elle est principalement représentée en Allemagne par M. Bunte, qui vient de faire paraître dans un journal scientifique de Munich (*Schilling's Journal*) un article dans lequel il cherche à s'appuyer sur ses propres déterminations calorimétriques ainsi que sur les miennes (les plus récentes) pour démontrer que l'emploi de la vieille formule de Dulong est possible et conduit à des résultats suffisamment exacts. C'est une ancienne thèse de M. Bunte, qu'il a cru devoir reprendre, aujourd'hui que *mes propres expériences* ont établi une certaine exagération dans nos anciens résultats. S'il est certain que mes nouveaux nombres rapprochent davantage la majorité des houilles connues, par des expériences calorimétriques, de la formule de Dulong, et les éloignent du calcul reposant sur la simple addition de la chaleur de combustion des éléments, sans tenir compte de l'oxygène, il n'est pas moins certain que bien des espèces de houille dépassent ou n'atteignent pas les nombres de la loi de Dulong, et cela dans des proportions qui ne permettent pas d'y attacher même une confiance limitée. M. Bunte s'est mépris sur les résultats de ses propres expériences. Il s'est mépris plus encore sur l'importance des modifications apportées à nos conclusions anciennes, par les corrections apportées à nos anciens nombres.

Ce qui subsiste indubitablement, c'est qu'entre la houille la plus calorifique eu égard à sa composition centésimale, et la moins calorifique il y a une distance de plus de 10 0/0 en plus et en moins avec les données de la formule de Dulong. Que nos résultats anciens aient été trop élevés de 3 ou même de 4 0/0, cela ne change rien à ces conclusions, car l'exagération a porté aussi bien sur les unes que sur les autres. En traçant une ligne horizontale représentant la loi de Dulong et en classant au-dessus et au-dessous de cette ligne les houilles proportionnellement à leur chaleur de combustion, tout le système au-dessus comme au-dessous

de la ligne horizontale se trouve abaissé; mais les points extrêmes restent les mêmes, dans le sens vertical. M. Bunte ne peut donc invoquer mes dernières déterminations ni pour ni contre la loi de Dulong, plus que les anciennes, et, comme je le démontrerai, ni les siennes propres, en faveur de l'application de cette loi.

Dans des expériences publiées par M. Bunte en 1883, l'auteur cite une houille de la Ruhr (General Erbstollen, n° 34 des essais) qui, d'après lui, aurait une chaleur de combustion de 9369 calories, dépassant le calcul de la formule de Dulong de 593 calories, ou de 6.6 0/0, et la simple addition de celle des éléments de 355 calories, ou de 3.9 0/0. Dans ce même travail de 1883 figure une houille de Friedrichthal (n^{os} 166 et 167 des essais) qui a donné 7614 et 7503 calories, contre 8029 que fournit le calcul d'après Dulong; la différence, en moins cette fois-ci, est de 415 et 526 calories, ou d'environ 6 0/0.

Voilà donc une première série d'expériences d'un partisan de la formule qui accuse, avec la formule de Dulong, des différences de $+$ 6 et de $-$ 6 0/0; et comme il s'agit surtout de savoir ce qu'un combustible vaut par rapport à un autre, l'erreur possible est de 6 $+$ 6, ou de 12 0/0.

Dans les nouvelles expériences de M. Bunte (*loc. cit.*), que l'auteur prétend démonstratives de l'emploi de la formule de Dulong, je relève une houille (Ziehwald 11) avec un déficit de 4.2 0/0 sur la formule, et une autre qui donne un excédent de 2.8 0/0; l'erreur possible est de $4.2 + 2.8 = 7$ 0/0. Ce qui n'empêche pas M. Bunte de prétendre que l'emploi de la formule « est admissible et donne des résultats suffisants pour le but qu'on se propose ».

D'autres expérimentateurs, comme MM. Schwackhoeffer, Fischer et Aléxéieff, ont publié des données calorimétriques sur la houille et fourni des résultats qui dépassent de plus de 6 0/0 le résultat du calcul.

Devant de pareils exemples, venant corroborer les prévisions théoriques, on pourrait peut-être se tenir à ce qui a été fait. Mais afin de mettre un terme à des controverses dont le plus grand inconvénient est de jeter du doute sur des faits scientifiques parfaitement établis, je me suis décidé à faire une expérience décisive et contradictoire.

On sait que M. Mahler a rendu la bombe calorimétrique de M. Berthelot plus accessible en remplaçant le platine par un émail. (A l'époque où M. Mahler a publié son travail, il y avait quatre ans que je me servais de la bombe du Collège de France pour les

combustibles, et plus d'un an que j'en avais fait connaitre les résultats à l'Académie des sciences.) M. Mahler a publié en même temps les résultats calorimétriques obtenus avec cinq espèces de houilles et deux anthracites. Les résultats de M. Mahler ont donné un minimum de — 1.6 et un maximum de + 1.5 sur la formule de Dulong. On n'aurait dû en tirer d'autre conséquence que celle-ci : les houilles expérimentées par M. Mahler n'ont pas donné avec la formule une différence de plus de ± 3.1 0/0 ; mais M. Bunte en tire la conclusion que les expériences de M. Mahler confirment « ses propres expériences » et donnent raison à la formule de Dulong. J'ai fait voir que M. Bunte lui-même a combattu, sans le savoir, la formule de Dulong.

L'intervention des expériences de M. Mahler dans le travail de M. Bunte m'a engagé à m'adresser à M. Mahler lui-même afin de confronter une de mes expériences portant sur l'une des houilles qui s'éloignent le plus de la loi de Dulong avec la même expérience faite par M. Mahler. M. Mahler a bien voulu me prêter son concours. Je lui ai remis un échantillon du combustible que j'avais choisi, et il a opéré la combustion dans sa bombe, sous mes yeux.

La houille que j'ai choisie à cet effet est une houille maigre de Bascoup (Pas-de-Calais).

Il ne devait y avoir aucun doute possible ni sur sa composition centésimale ni sur sa chaleur de combustion. C'est pourquoi, à côté de l'expérience calorimétrique contradictoire, j'en ai fait une analyse que je pusse comparer à celle qui en avait été faite, il y a quelques années, à Lille, par les soins de M. Cornut (Faculté des sciences).

Voici les résultats obtenus :

	Lille.	S. K.
Carbone	92.08	92.00
Hydrogène	6.04	5.85

	cal
Chaleur de combustion trouvée par M. Mahler	8813
— — par M. S. K. (1892)	8828
— — par M. Dulong (formule)	9403

Différence en moins sur la formule de Dulong, 590 calories, ou 6.3 0/0.

Il est donc incontestable que voilà une houille dont la chaleur de combustion est de plus de 6 0/0 inférieure au calcul préconisé par M. Bunte.

Cet exemple suffirait pour faire rejeter comme inapplicable la formule de Dulong. Risquer une erreur de 6 0/0 en plus et de

6 0/0 en moins n'est pas admissible, même en industrie. Et le nombre des espèces de houille dont on connaît la chaleur de combustion est si restreint encore aujourd'hui, en comparaison des grandes variétés connues par leurs gisements, qu'on peut légitimement se demander si l'on n'en trouvera pas dont les différences avec la formule seront encore plus grandes.

Pour en finir, une fois pour toutes, avec les soi-disant formules, et malgré la certitude du résultat, j'ai soumis deux échantillons de houille, dont la chaleur de combustion m'était bien connue, à l'épreuve de l'essai dit de Berthier.

Houille de Bascoup. — 0^{gr},981 de matière, mélangés avec 30 grammes de litharge et recouverts avec 30 grammes du même oxyde, ont donné 29,685 de plomb métallique.

0^{gr},986 de matière, traités de la même façon, ont donné 29,705 de plomb métallique.

Houille de Nixon (anglaise). — 1 gramme de matière a donné 32,892 de plomb métallique. En traduisant ces nombres en calories, suivant la formule donnée par Berthier, mais en y remplaçant naturellement la valeur calorimétrique du carbone de 7815 par 8080, ce qui porte le coefficient de Berthier de 230 à 237, on obtient pour la houille de Bascoup 7542 et 7551, et pour celle de Nixon 7997.

Or, la houille de Bascoup a une chaleur de combustion de 8813 à 8828, et celle de Nixon, 8700 à 8750.

Comme on le voit, il n'y a aucune espèce de rapport entre les résultats réels et ceux que donne l'essai Berthier. La houille de Nixon aurait, d'après cet essai, 455 calories de plus que la houille de Bascoup, tandis qu'avec la bombe elle en a 63 de moins : erreur de $455 + 63 = 518$ calories, ou 6 0/0. On peut se rendre compte à quel point l'essai Berthier peut induire en erreur en comparant les deux essais précédents. En effet, si l'on corrige le coefficient 237, en se basant sur ces expériences, on arrive à 258 en partant de la houille de Bascoup, et à 276 en partant de celle de Nixon, résultat d'autant plus absurde que la houille de Bascoup renferme plus d'hydrogène réducteur que celle de Nixon.

Si l'on veut chercher une formule pour calculer la chaleur de combustion de la houille, il ne faut pas se contenter de la composition centésimale du combustible; comme nous l'avons fait remarquer il y a longtemps déjà, M. Meunier-Dollfus et moi, il est indispensable de tenir compte de l'analyse immédiate, qui, dans une certaine mesure, indique les différences de structure moléculaire des différentes espèces de combustibles. Les plus élémen-

taires principes de la thermochimie ne permettent pas de la négliger. Nous l'avons tenté à plusieurs reprises mais nous avons dû y renoncer. Toujours nous avons trouvé de trop nombreux exemples, qui échappaient à toute règle.

Je ne peux donc que répéter, encore une fois, ce qui me semble bien établi depuis vingt ans, à savoir qu'il n'est pas possible de calculer la chaleur de combustion de la houille dans l'état actuel de nos connaissances, et qu'on s'expose en le faisant, surtout dans la comparaison des combustibles entre eux, à commettre des erreurs qui peuvent atteindre 12 0/0.

La seconde conclusion est qu'il y a des houilles dont la chaleur de combustion dépasse celle des éléments; ces houilles sont les plus rares, actuellement. D'autres se rapprochent de la formule de Dulong : ce sont peut-être les plus fréquentes parmi celles connues aujourd'hui; d'autres enfin, ont une chaleur de combustion inférieure à ce que donne la formule de Dulong et la différence pour les houilles aujourd'hui connues, peut aller jusqu'à 6 0/0.

M. Mahler a rendu un service en rendant la bombe de M. Berthelot plus accessible; les déterminations y sont faciles et sûres; il n'y a aucune raison pour recommander l'emploi de formules dont l'usage exige une analyse beaucoup plus longue à faire qu'une expérience calorimétrique, et qui ne peut conduire qu'à des résultats inexacts et ne méritant aucune confiance.

Qu'il me soit permis en terminant de faire remarquer qu'il n'est pas très correct, scientifiquement, de tirer des conclusions trop générales, d'expériences dont le nombre est insuffisant, et c'est le cas pour la connaissance de la chaleur de la combustion de la houille; nous ne devons essayer de tirer de conclusions de ce que nous savons aujourd'hui, qu'avec la plus extrême réserve et il est bon de ne les appliquer « qu'aux espèces essayées » et non aux houilles en général comme on a tenté de le faire.

N° 97. — Note sur l'analyse d'une eau ferrugineuse sulfatée dite « de Roufaque », sur le territoire de Collioure (Pyrénées-Orientales); par **M. J.-Ch. ESSNER.**

Il y a quelque temps, je donnai au Bulletin de la société une note sur une eau accidentelle sulfatée ferrugineuse (*Bulletin de la Société chimique*, 3e série, 1891, t. 6, p. 148). J'ai complété les résultats décrits en analysant une eau analogue naturelle située près de Collioure, au lieu dit fontaine de Roufaque.

La saveur de cette eau est nettement ferrugineuse, et on y reconnaît facilement tous les caractères des sels ferreux. Exposée à

l'air, elle laisse déposer une boue jaunâtre, presque uniquement composée de sous-sulfates ferriques mal définis. Abandonnée à elle-même dans des flacons bouchés, elle donne lieu à la formation d'un dépôt analogue, mais beaucoup plus lentement.

A l'ébullition, ou même simplement à l'évaporation au bain-marie, on observe le même dépôt, ce qui rend très difficultueuse l'analyse de cette eau et empêche la détermination du résidu cristallisé. Le dosage des éléments a été fait néanmoins sur ce résidu, sauf pour l'acide sulfurique et le fer qui ont été dosés spécialement en additionnant une partie de l'eau avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide nitrique, afin d'éviter la formation de dépôt pendant l'évaporation et pour transformer le sel ferreux en sel ferrique.

Il n'a pas été possible de déceler dans cette eau même des traces d'acide carbonique. L'échantillon analysé était nettement acide au tournesol.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Acide sulfurique total, calculé en monohydrate SO^4H^2	0,6540
Chaux CaO	0,1400
Magnésie MgO	0,0598
Chlore Cl	0,0174
Alumine Al^2O^3	0,0240
Fer calculé en sesquioxyde Fe^2O^3	0,1487
Silice SiO^2	0,0385

Ces résultats peuvent s'exprimer en sels cristallisés. J'ai combiné, dans cet arrangement, tout le chlore avec la magnésie, diverses expériences m'ayant démontré que le chlorure de magnésium prédominait dans toutes les eaux de la localité.

	Par litre.
Acide sulfurique, en monohydrate SO^4H^2	0,0170
Sulfate ferreux $SO^4Fe + 7H^2O$	0,5174
— de magnésie $SO^4Mg + 7H^2O$	0,3114
— de chaux $SO^4Ca + 2H^2O$	0,4300
— d'alumine $(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O$	0,1577
Chlorure de magnésium $MgCl^2 + 6H^2O$	0,0506
Silice SiO^2	0,0385

Cette eau offre donc tous les caractères de l'eau accidentelle recueillie le 7 janvier 1889 au fortin de la Galline, sur le territoire de Port-Vendres.

Cette eau m'a permis de faire une autre remarque intéressante. Le dépôt ocreux, obtenu par évaporation ou ébullition, ne renferme qu'une partie du fer contenu dans l'eau. La chaleur ne provoque

donc qu'un dédoublement partiel, tandis que l'eau, abandonnée à elle-même soit à l'air libre, soit dans des flacons bouchés, ne renferme plus que des traces de fer indosables après plusieurs mois de repos. J'ai entrepris l'étude des dépôts obtenus dans ces conditions; cette étude fera l'objet d'une prochaine communication. L'eau sur laquelle j'opère en ce moment pour obtenir ces dépôts a été recueillie en juillet 1891. Prise à la source même, sa température était de 18°, celle de l'air ambiant étant de 32°. Elle était légèrement acide, et renfermait également des sels ferreux et pas d'acide carbonique.

Sa composition a été trouvée, par litre :

Acide sulfurique total, en monohydrate SO^4H^2	0,512
Chaux CaO	0,093
Magnésie MgO	0,060
Chlore Cl	0,018
Alumine Al^2O^3	0,012
Fer en sesquioxyde Fe^2O^3	0,121
Silice SiO^2	0,043

Résultats qui, exprimés en sels cristallins, donnent par litre :

Acide sulfurique libre, en monohydrate SO^4H^2	0,021
Sulfate ferreux $SO^4Fe + 7H^2O$	0,480
— de chaux $SO^4Ca + 2H^2O$	0,287
— de magnésie $SO^4Mg + 7H^2O$	0,312
— d'alumine $(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O$	0,079
Chlorure de magnésium $MgCl^2 + 6H^2O$	0,051
Silice	0,043

La nature de cette eau est donc bien toujours identique à elle-même, mais les proportions relatives des divers éléments qui la constituent varient quelque peu; cela tient évidemment à la plus ou moins grande quantité de pluie tombée.

Si l'on compare les résultats de ces deux analyses à ceux obtenus en octobre 1884 par M. Léon Ferrer, publiés dans les *Annales de la Société agricole, scientifique et littéraire des Pyrénées-Orientales*, et relatifs à l'eau recueillie par lui le 17 juillet 1884, au lieu dit Ball des Pintes entre le fort Dugommier et le fort Saint-Elme, sur le territoire de Port-Vendres, on est frappé par leur analogie. La fontaine de Roufaque n'est éloignée du Ball des Pintes que d'un kilomètre et demi environ, mais ces deux points sont situés sur deux monticules différents. La fontaine de Roufaque est plus rapprochée de Collioure et située au pied même de la butte du fort Saint-Elme.

Ces deux eaux appartiennent donc à la même catégorie, et leur origine peut être considérée comme identique. La nature des roches et des terrains est la même dans les deux endroits, car les différences extérieures sont très peu sensibles sur tout le versant méditerranéen des Albères.

N° 98. — Étude sur la constitution du lait (le lait est-il acide ou alcalin) (*suite*) ; par **M. L. VAUDIN** (1).

III. — Que devient l'acidité du lait quand on soumet ce liquide à l'action de la chaleur ? Cette question était intéressante à élucider; nous avons vu en effet que Laugier, Thénard, ont supposé que le lait doit sa propriété de rougir les couleurs bleues végétales à l'acide acétique libre, Vogel prétend que c'est à l'acide carbonique que cette action est due.

L'expérience suivante montre que ces deux assertions sont erronées.

20 centimètres cubes de lait de brebis, étendus de 100 centimètres cubes d'eau, exigent pour avoir la teinte rouge violacée de la phénolphtaléine $4^{cc},3$ de la solution alcaline.

20 centimètres cubes du même lait dilué sont portés à l'ébullition pendant un quart d'heure; le liquide après refroidissement est ramené à son volume primitif et titré. Il faut $4^{cc},2$ pour arriver à la neutralité.

Plusieurs opération faites sur du *lait de vache frais ou bouilli* ont donné des résultats analogues.

Cette recherche, en détruisant les hypothèses précitées, indique aussi que l'acide carbonique gazeux qui est contenu dans le lait (2) joue un rôle insignifiant ou nul vis-à-vis de la phtaléine dans les conditions où je me suis placé pour faire mes dosages; on sait que lorsque le gaz carbonique se trouve en proportion notable, le virage de cette matière colorante est retardé.

L'action de la chaleur sur le lait démontre que sa réaction n'est pas due à des éléments volatils; le traitement par l'alcool va nous faire voir que ce n'est pas non plus à des acides libres fixes qu'il faut les rapporter.

Prenons 50 centimètres cubes de lait nouvellement trait, et ajoutons-y de l'alcool à 90° pour avoir un volume final de 150 centimètres cubes, une partie des materiaux fixes est précipitée; on

(1) Voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. **7**, p. 283; 1892.

(2) HOPPE, Sur les gaz du lait (*Journ. de phys. et de chim.*, 1860, t. **37**, p. 237.

jette le mélange sur un filtre et on dose l'acidité sur 60 centimètres cubes de liquide (1) qui correspondent, en ne tenant pas compte du changement de volume résultant de la séparation des matières grasses, protéiques, et salines entraînées, à 20 centimètres cubes de lait. Si l'on compare le résultat trouvé à celui obtenu avec le lait frais, on constate une différence très marquée.

Voici les chiffres trouvés avec quatre échantillons de lait :

	Lait frais.	Lait traité par l'alcool et filtré.
I	1.22	0.59
II	1.28	0.64
III	1.40	0.56
IV	2.76	0.40

Le dernier a été fourni par une vache qui avait vêlé la veille.

Il est bien évident que si la réaction du lait était due à l'acide lactique libre, il se retrouverait en totalité dans le liquide filtré : or on constate à la suite du traitement alcoolique une diminution de près de moitié dans la valeur de l'acidité. Avec l'échantillon IV qui est un lait anormal, la perte subie est beaucoup plus considérable, elle est des six septièmes environ.

L'action de la présure sur le lait offre aussi beaucoup d'intérêt.

Si, aussitôt après la traite, on emprésure et qu'on filtre après séparation du caséum sur un papier Berzélius, le liquide passe à une réaction beaucoup moins accentuée que le lait normal. On en jugera du reste par les chiffres consignés dans le tableau ci-après :

Acidité du lait de vache.

Numéros.	Normal.	Après traitement par la présure.
1	1.00	0.56
2	1.16	0.72
3	1.16	0.85
4	1.00	0.65
5	0.92	0.57
6	1.12	0.60

(1) Les alcools du commerce étant généralement un peu acides, il est nécessaire de faire une correction correspondante à la quantité d'alcool employé. On la détermine en mélangeant 40 centimètres cubes d'alcool à 80 centimètres cubes d'eau distillée dans laquelle on a versé quelques gouttes de phénolphtaléine, et en ajoutant ensuite de la liqueur sodique jusqu'à coloration persistante. Le volume employé est déduit de celui qui est nécessaire dans l'expérience ci-dessus.

Numéros.	Normal.	Après traitement par la présure.
7.....	1.00	0.64
8.....	1.04	0.60
9.....	1.04	0.68
10.....	0.88	0.60
11.....	1.04	0.60
12.....	1.40	1.00

Les résultats obtenus dans ce cas sont analogues à ceux trouvés avec l'alcool, sauf que la différence entre les deux nombres représentant l'acidité du lait initial et celle du lait privé de caséum est ici un peu plus faible.

Il est encore un fait sur lequel je désire ici attirer l'attention. Deux échantillons de lait peuvent avoir la même acidité, et cependant, ne pas fournir, après l'action de la présure, un sérum ayant la même réaction; c'est ainsi qu'avec les nos 2 et 3, l'acidité est de 1.16, elle est égale après la séparation des matières protéiques à 0.72 et 0.85. Les échantillons 1 et 3, 8 et 9 sont aussi dans le même cas.

Cette différence dans l'acidité du liquide où s'effectue la coagulation du caséum, influe vraisemblablement sur la durée de ce phénomène, j'ai tenu à signaler cette cause.

Nous allons maintenant étudier l'action du filtre sur le lait nouvellement trait au point de vue qui nous occupe.

Pour cela il est nécessaire de se placer dans des conditions particulières afin que, pendant la durée de l'expérience, la fermentation lactique ne puisse s'établir et que la réaction du liquide reste sensiblement la même. On arrive à ce résultat en opérant à une température peu élevée.

Le 20 décembre 1891, j'ai filtré du lait de chèvre sur un papier Berzélius épais quadruple; il a fallu pour neutraliser 20 centimètres cubes du liquide passé 1 centimètre cube de liqueur sodique, tandis que le lait initial avait exigé $1^{cc},85$.

Ce mode de filtration est défectueux, le liquide obtenu est plus ou moins opaque, et les résultats trouvés ne sauraient être comparés entre eux : j'ai donc dû faire usage d'un autre procédé.

J'ai eu recours à l'appareil imaginé par M. Duclaux (1) pour isoler les matériaux en suspension de ceux qui se trouvent dissous dans le lait. Il se compose d'un vase poreux cylindrique de petites dimensions fermé par un bouchon de caoutchouc percé d'un trou et relié à la machine pneumatique par un tube en caoutchouc à faible

(1) Duclaux, Le lait (*Études chimiques et microbiologiques*, p. 91; 1887).

ouverture. Si l'on plonge ce vase dans du lait, de façon que le bouchon soit recouvert et que l'on fasse le vide, on aura après quelques heures assez de liquide filtré pour pouvoir en déterminer exactement l'acidité. En opérant à une température suffisamment basse (et les opérations dont je vais indiquer les résultats ont été faites entre 0 et 5°), on peut affirmer que le lait est resté le même au point de vue qui nous inquiète, pendant toute la durée de l'opération.

Avant d'employer cette méthode, il importait aussi de savoir si le vase poreux constituait un filtre parfaitement neutre. Malheureusement il n'en est rien : si l'on filtre une solution d'un sel acide de titre connu au moyen de cet appareil, on trouve que l'acidité du liquide obtenu est moins élevée. Mais si, poursuivant l'expérience, nous filtrons une certaine quantité de solution, nous arrivons à avoir dans le tube un liquide ayant même teneur en acide que celui du vase extérieur.

Cette constatation faite, j'ai à la même date que ci-dessus, dans un appartement dont la température était comprise en 1 et 2°, procédé à la filtration d'un échantillon de lait de vache dont l'acidité était de 1.04. Cinq dosages acidimétriques, faits successivement au fur et à mesure de la filtration du liquide, ont fourni les chiffres suivants :

Numéros.	
1	0.24
2	0.48
3	0.56
4	0.56
5	0.56

Dans les filtrations que j'ai faites ensuite avec d'autres échantillons, j'ai poursuivi l'expérience jusqu'à ce que deux dosages consécutifs donnent les mêmes nombres.

Voici les résultats que j'ai obtenus avec plusieurs laits de vache.

Acidité du lait de vache.

Numéros.	Avant filtration.	Après filtration.
1	1.04	0.56
2	1.44	0.88
3	1.00	0.48
4	1.28	0.64
5	1.04	0.48
6	0.92	0.48
7	1.12	0.52

Ainsi, quel que soit le moyen employé, la séparation d'une partie des éléments du lait avec l'alcool, le filtre, la présure, entraîne une diminution dans l'acidité.

IV. — Quels sont les éléments qui donnent au lait la réaction acide ?

Sous l'influence de certains agents capables d'éliminer une partie des matériaux qui le constituent, la valeur de cette acidité est moins élevée; cherchons parmi les corps précipités, ceux dont la disparition peut expliquer ce déficit.

Prenons un échantillon de lait de vache (l'animal était nourri presque exclusivement avec des betteraves), et soumettons-le à l'analyse par la méthode de M. Duclaux (1); sa composition est la suivante :

	Éléments en suspension.	Éléments en solution.
Matière grasse	3.15	»
Sucre de lait	»	5.01
Caséine	3.14	1.02
Phosphate de chaux	0.19	0.18
Sels solubles	»	0.39
Extrait pour 100 parties	6.48	6.60
Acidité du lait avant filtration		1.44
— après filtration		0.88
Différence		0.56

La filtration a séparé par litre 31gr,50 de beurre, 31gr,40 de caséine et 1gr,9 de phosphate de chaux; la diminution de l'acidité (évaluée en acide phosphorique anhydre PhO^5) par suite de ce fait, est égale à 0gr,56 par litre.

Le phosphate de chaux est le seul élément minéral en suspension resté sur le filtre; M. Duclaux a le premier établi ce fait important, je l'ai constaté moi-même dans toutes les analyses que j'ai effectuées par sa méthode; on ne peut donc, pour expliquer le changement dans la réaction, mettre en cause les sels retenus par le vase poreux.

Quant aux matières grasses, il est bien évident qu'elles ne jouent aucun rôle, l'acidité du lait diminuant vers la fin de la traite à mesure qu'il s'enrichit en beurre, ainsi que je l'ai constaté bien souvent.

La conclusion qui s'impose maintenant est la suivante; les ma-

(1) Duclaux, *loc. cit.*, p. 171.

tières protéiques — caséine colloïdale ou en suspension — *isolées par le filtre* sont acides.

Il est facile d'ailleurs de mettre *directement* en évidence cette acidité, en recueillant une partie des matières protéiques retenues par le vase poreux et en les délayant au mortier dans l'eau distillée. En ajoutant au liquide obtenu de la phénolphtaléine, on remarque qu'il faut l'additionner d'une quantité notable de lessive de soude pour arriver à la coloration.

Mais ce n'est pas tout : si nous comparons les nombres exprimant l'acidité après l'action du filtre, de la présure, de l'alcool, en opérant sur le lait analysé, nous ferons une nouvelle remarque :

Acidité du lait initial.....	1.44
— du lait filtré.....	0.88
— du lait traité par la présure et filtré au papier..	1.00
— du lait traité par l'alcool (2 vol.) et filtré	0.56

Le lait emprésuré et filtré au papier est plus acide que le lait recueilli dans le tube poreux, les matières protéiques n'ayant pas été séparées d'une façon parfaite dans le premier cas; par contre, la précipitation par l'alcool a entraîné non seulement la caséine colloïdale et en suspension, mais encore de la caséine dissoute. C'est à l'élimination partielle de cette dernière qu'est dû l'écart entre ces deux chiffres. Il était, du reste, à penser que si les matières protéiques en suspension possèdent une fonction acide, celles qui sont à l'état de solution ont aussi la même propriété et même plus accentuée. C'est ce que je vais essayer de démontrer expérimentalement.

En étudiant les influences diverses qui peuvent modifier la caséine, M. Duclaux a découvert ce fait important que, sous l'action de l'eau, la caséine colloïdale peut se changer partiellement en caséine soluble (1) ; sous l'influence de la chaleur, la transformation inverse semble aussi s'effectuer.

Prenons du lait filtré au vase poreux et chauffons-le jusqu'à ce qu'il commence à se troubler; à ce moment, il devient un peu moins fluide, l'équilibre qui existait entre ses différentes parties est rompu, et il se forme au sein du liquide un dépôt floconneux assez abondant. Laissons-le se rassembler au fond du tube et recueillons-le sur un filtre. A l'analyse, nous voyons qu'il est soluble dans l'acide nitrique étendu en ne laissant qu'un résidu à peine appréciable, formé vraisemblablement par une petite quantité de

(1) Duclaux, *loc. cit.*, p. 130.

matière albuminoïde entraînée. La solution obtenue précipite le sulfate de magnésie ammoniacal; traitée par l'acétate de soude en excès, elle donne avec l'oxalate d'ammoniaque un abondant précipité. Le dépôt qui s'est formé est donc du phosphate de chaux.

La séparation de ce sel s'accorde bien avec l'hypothèse que j'ai émise; en même temps, elle nous fait apercevoir un fait nouveau; c'est grâce aux matières protéiques solubles que le phosphate de chaux est maintenu en dissolution. Dans notre expérience, la chaleur, en modifiant la caséine pour l'amener à une forme plus concrète et moins acide, a rendu impossible la solubilité totale du sel calcaire et une certaine quantité s'est déposée.

Réciproquement, si notre supposition est exacte, le phénomène inverse doit se produire, c'est-à-dire que le lait filtré et chauffé, duquel s'est séparé le phosphate de chaux, doit redevenir limpide après refroidissement; c'est en effet ce qui arrive en agitant le liquide à plusieurs reprises (1).

On peut, d'ailleurs, se rendre compte des modifications apportées dans l'acidité par la chaleur au moyen d'un dosage sur le lait filtré et un autre sur le lait chauffé, débarrassé du sel calcaire et refroidi. Dans le premier cas, il faut $1^{cc},6$; dans le second, 2 centimètres cubes sont nécessaires; l'acidité a donc diminué d'un quart quand on a élevé la température du liquide; après le refroidissement, elle s'est au contraire accrue d'une proportion égale, le phosphate de chaux n'étant plus là pour rétablir l'équilibre.

Ces expériences jettent une vive lumière, non seulement sur la question qui nous occupe, mais encore sur la manière d'être des matières protéiques du lait. Leur rôle ne consiste pas seulement à apporter au jeune mammifère les matériaux plastiques qui lui sont nécessaires pour former son sang et ses tissus; grâce à leur solubilité et à leur acidité différentes, elles transportent avec elles à des états d'assimilation divers, la chaux et l'acide phosphorique nécessaires au développement normal du squelette.

En zoologie, c'est la fonction qui crée l'organe; ici, ce sont les exigences physiologiques qui créent la fonction chimique; si j'avais à définir la caséine, je lui donnerais comme caractère primordial, cette *faculté élective* de s'approprier dans l'organisme

(1) Il est d'une importance capitale d'opérer sur un liquide n'ayant pas du tout subi la fermentation lactique; dès que cet acide se trouve en proportion appréciable, la précipitation du phosphate de chaux ne se fait plus, le liquide devient opalescent et reste tel quand il est refroidi.

de la mère, au milieu des nombreuses matières salines qu'elle rencontre, la chaux et le phosphate de chaux (1).

Dans sa chimie physiologique, Liebig avait déjà entrevu cette propriété de la matière protéique du lait (2). Il s'exprime en ces termes: « La caséine renferme en combinaison chimique bien plus de substance osseuse que le sang lui-même, et cette substance osseuse s'y trouve dans un état de solution extrême, de sorte qu'elle peut être aisément transportée dans toutes les parties du corps. Ainsi, par le lait, le jeune animal reçoit à la fois tous les principes organiques et tous les principes minéraux nécessaires à la formation du sang et des os. »

Maintenant il nous est facile d'apprécier les chiffres qui expriment l'acidité dans le lait des différentes espèces ; ils dépendent étroitement pour le *lait normal* de la nature et de la quantité des matières protéiques, du phosphate de chaux et de la chaux.

Chez les Ruminants, animaux à croissance rapide dont les caséines sont très voisines, la brebis fournit le lait le plus acide, c'est aussi le plus riche en matières protéiques et en phosphates calcaires. Chez les *Equidés*, animaux à croissance plus lente, le lait est très sucré et relativement pauvre en éléments minéraux et en matières protéiques, aussi l'acidité est-elle plus faible. Le lait de la femme est à rapprocher de celui de ces animaux.

Nous avons étudié les variations de la réaction et leurs causes avec le lait de vache; il est bien certain qu'elles sont les mêmes avec celui des autres animaux et que tout ce qui a été dit concernant celui-là est également applicable à ces derniers.

L'examen de la composition des *laits anormaux* dont les analyses sont consignées dans le tableau 5, nous amène à rechercher l'influence des sels solubles du lait sur sa réaction.

Lorsque la vache pleine est sur le point de cesser de donner son lait, celui-ci change de nature; les proportions des divers éléments qui le composent sont considérablement modifiées; le sucre diminue (dans l'échantillon II, il fait même défaut totalement), les éléments azotés augmentent. Il semblerait au premier abord que cette augmentation dût amener une élévation dans l'acidité;

(1) Il n'est pas utile d'invoquer la présence de l'acide citrique, dans le lait comme l'a fait Soxhlet [L'acide citrique dans le lait de vache (*Annales agronomiques*, 1889, p. 430; d'après Wiener, *Landw-Zeitung*, 1888, p. 401)] pour expliquer l'excédent de chaux du sérum lacté. Je reviendrai dans une note spéciale sur l'existence de ce sel organique dans le lait.

(2) Liebig, *Chimie organique appliquée à la physiologie et à la pathologie*. Paris, 1842, p. 58.

nous voyons le contraire arriver, c'est qu'en même temps la constitution des matières minérales a changé et, probablement aussi, la constitution des matières protéiques ; la sécrétion lactée — très faible du reste — ne répondant plus à un besoin physiologique, les phosphates terreux ne se rendent pas à la mamelle, ils vont à l'utérus contribuer à la formation des os du fœtus. Si l'on filtre un lait de ce genre, on trouve que le liquide qui passe a une acidité à peu près nulle; évaporé à siccité et calciné, il donne des cendres fusibles fortement alcalines, contenant peu de phosphate de chaux. Avec la diminution relative de ce dernier élément et l'accroissement des sels solubles, nous enregistrons un abaissement d'acidité (1).

C'est l'inverse qui se produit quand le vêlage approche, les sels calcaires augmentent et simultanément les matières albuminoïdes se modifient; l'acidité devient alors quatre ou cinq fois plus forte. Le lait du jour même de la parturition a une composition et des propriétés analogues, celui des jours suivants revient peu à peu à l'état normal.

Il me reste encore, ce rôle des éléments calcaires ou alcalins étant élucidé, à rechercher si d'autres matériaux solubles du lait peuvent concourir à lui donner la réaction acide.

Le lait traité par deux volumes d'alcool et filtré, a une acidité bien moins élevée que le lait initial ; en employant davantage d'alcool, on obtient des résultats un peu plus faibles, mais dans aucun cas, après le traitement alcoolique, la valeur de la réaction n'est inférieure à $0^{gr},3$ par litre (2). Il est à penser que les sels du lait, qui restent dissous dans l'alcool, sont la cause de cette légère acidité et qu'ils ont, à ce point de vue, une part dans la reaction du lait; mais la plus importante revient incontestablement aux matières protéiques dont l'état de solubilité est étroitement lié à la fonction acide ainsi que je l'ai démontré.

Je résumerai ainsi ce qui découle de ce paragraphe :

La réaction du lait dépend de la nature et de la quantité des éléments albuminoïdes du lait.

Elle varie lorsque les proportions relatives des matières pro-

(1) C'est sans doute la cause de l'acidité peu élevée des laits albumineux ou réputés tels, comme le lait de truie et de chienne, qui cependant renferment une quantité considérable de matières protéiques.

(2) J'ai cherché à plusieurs reprises, mais vainement, à retirer du sérum obtenu avec les acides ou la présure, les acides fixes libres que certains auteurs ont cru voir exister dans le lait et auxquels on pourrait rapporter l'acidité qui persiste après le traitement alcoolique.

téiques (caséines en suspension, colloïdale et soluble) et des phosphates sont modifiées.

Conclusions. — 1° Le lait des mammifères possède une *réaction acide* au moment de la sortie de la mamelle.

2° La valeur de l'acidité du *lait normal* fourni par les femelles d'une même espèce est relativement peu variable.

3° Toutes les influences qui peuvent apporter une perturbation dans la sécrétion lactée (gestation et parturition; régime alimentaire et nature du sol, etc.), provoquent une modification dans l'acidité.

4° La réaction acide du lait est due principalement aux matières protéiques qu'il contient.

5° Les variations d'acidité qui se produisent dans le cours de la lactation, dépendent des modifications survenues simultanément dans la nature et les proportions relatives des diverses matières protéiques et des éléments minéraux du lait.

N° 99. — Sur les alcoomètres de précision ; par M. J.-A. MULLER.

On trouve maintenant dans le commerce des alcoomètres sur lesquels il est facile d'apprécier le dixième de degré ; ces alcoomètres, contrôlés par l'Etat, sont du reste garantis exacts, à ce degré de précision, par les fournisseurs.

M'étant procuré deux de ces instruments, l'un de 0 à 20°, l'autre de 20 à 40°, je les ai vérifiés, comme je le fais du reste avec tous mes instruments, avant de m'en servir, quelle qu'en soit d'ailleurs l'origine.

Pour faire ces vérifications, j'ai composé des liquides alcooliques de différentes richesses, et j'en ai déterminé la quantité d'alcool, d'abord en en prenant la densité, et ensuite à l'aide de l'alcoomètre à vérifier.

Il va sans dire que ces déterminations ont été effectuées en prenant toutes les précautions nécessaires pour obtenir des résultats très précis. Ainsi, pour faire les mélanges alcooliques, on a ajouté de l'alcool pur, à 93°, à de l'eau pure, préalablement bouillie et encore très chaude, contenue dans une fiole de 200 ou de 300 centimètres cubes ; le lendemain, après l'affleurement au trait, on pesa la fiole, puis on détermina la température du liquide en y plongeant un thermomètre de précision dont le 0 avait été vérifié. Dans ce liquide, on plongea ensuite l'alcoomètre, après l'avoir préalablement lavé à l'alcool et essuyé avec un linge fin.

Toutes mes pesées ont été faites sur une balance système Curie,

de la force de 2 kilogrammes, avec des poids vérifiés. Bien qu'avec cette balance on puisse encore faire des pesées exactes à $0^{mgr},2$ près, pour des poids de 300 ou 400 grammes, mes pesées ne sont justes qu'à $\pm$ 8 milligrammes près environ, quand je me servais de la fiole de 200 centimètres cubes, et à $\pm$ 15 milligrammes quand je prenais celle de 300, à cause de l'incertitude de l'affleurement. Il en résulte que mes densités sont affectées, de ce chef, d'une erreur en plus ou en moins de 4 à 5 unités du cinquième ordre décimal.

Les nombres consignés dans le tableau suivant ont été déterminés à des températures voisines de 15°; on les a, du reste, toujours ramenés par le calcul à ce qu'ils seraient à cette dernière température (1), en se servant pour cela des tables de correction des degrés alcoométriques et du tableau des densités de l'alcool aqueux, à 15°, dû à Gay-Lussac.

	Alcoomètre de 0 à 20°.				Alcoomètre de 20 à 40°.			
Densité de l'alcool aqueux à 15°.....	0,99272	0,98641	0,98076	0,97698	0,97494	0,97095	0,96533	0,95888
Degrés alcooliques correspondants.....	5,14	10,24	15,44	19,32	21,33	25,14	30,31	35,40
Degrés alcooliques donnés par l'alcoomètre.....	4,90	9,97	15,21	19,00	20,97	21,92	30,02	35,10

Ainsi, ces alcoomètres indiquent, en moyenne, 0,2 à 0,3 0/0 d'alcool en moins que la quantité déduite des densités. Or, il n'est pas admissible que ces instruments soient sortis tels quels des mains du contrôleur : il faut donc supposer, ou bien que l'échelle en papier s'est un peu déplacée, ce qui est peu probable, ou bien que le volume de l'aréomètre a légèrement augmenté. Quoi qu'il en soit, les déterminations qui précèdent montrent qu'il est utile de vérifier au moins un chiffre de l'échelle de ces alcoomètres de précision avant de s'en servir.

N° 100. — Application de l'acide métaphosphorique à la séparation des albuminoïdes du lait pour le dosage de la lactose; par M. G. DENIGÈS.

Le dosage rigoureux de la lactose dans le lait nécessite la sépa-

(1) Les densités, ainsi corrigées, représentent les rapports des poids d'un certain volume d'alcool aqueux, à 15°, au poids du même volume d'eau à cette température.

ration complète des substances opacifiantes ou actives sur la lumière polarisée, c'est-à-dire du beurre, du phosphate de chaux et des matières albuminoïdes. La coagulation de ces dernières entraînant toujours mécaniquement la précipitation des deux autres principes, presque tous les procédés reviennent à insolubiliser les albuminoïdes du lait.

Depuis longtemps on a essayé d'arriver à ce résultat par les sels de plomb, notamment le sous-acétate, dont l'emploi pour la clarification des liquides sucrés est si généralisé ; on s'est servi aussi dans le même but de l'acétate mercurique ou, ce qui revient au même, de l'oxyde de mercure en présence d'acide acétique.

En ce qui concerne le sous-acétate de plomb, il est aisé de constater, en faisant le dosage comparatif, pour le lait de vache, avec le polarimètre ou avec le même sérum et la liqueur cupropotassique, qu'on obtient des chiffres toujours moindres dans le premier cas que dans le second, sans que d'ailleurs la différence entre les deux dosages soit constante, car elle peut varier de 2 à 5 grammes par litre de lait.

Cette différence provient de ce que le sérum plombique retient des albuminoïdes : ce qui le démontre, c'est qu'en ajoutant de l'acétate mercurique à ce sérum, on obtient un précipité albumineux plus ou moins abondant, et, après filtration, en tenant compte de la dilution apportée par le réactif, on constate que la déviation dextrogyre a augmenté souvent de 2 degrés saccharimétriques, et que les résultats analytiques donnés par la méthode optique et par celle de réduction sont devenus tout à fait concordants.

Quant à l'acétate mercurique, s'il a, lui, l'avantage de précipiter entièrement les matières protéiques, il a l'inconvénient de fournir un sérum mercuriel qui, d'une part, attaque les garnitures métalliques de cuivre et par conséquent ne peut être examiné que dans un tube doublé intérieurement de verre, et qui, d'autre part, ne se prête à l'examen rigoureux par la liqueur de Fehling qu'après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré ; ce qui, dans la pratique, est une assez grosse complication.

J'ai trouvé qu'on évitait les inconvénients résultant de l'emploi des réactifs précités en ayant recours à l'acide métaphosphorique, ou mieux, à cause de la plus facile conservation des solutions, au métaphosphate de soude, qu'on met au moment du besoin en présence d'un acide.

Ce réactif est préparé en chauffant dans une capsule de platine du phosphate sodico-ammonique, d'abord avec précaution, pour

enlever l'eau de cristallisation, puis fortement, à la lampe d'émailleur, jusqu'à fusion ignée tranquille, sans dégagement de bulles gazeuses ; on coule en fragments de petites dimensions sur une plaque de tôle légèrement chauffée, et quand ils sont à peu près refroidis, on les enferme dans des flacons bien bouchés.

Il est préférable de préparer le métaphosphate comme il vient d'être dit que d'employer le produit du commerce, toujours accompagné d'une forte dose d'orthophosphate, inactif dans le cas qui nous occupe.

On fait à froid une solution à 5 0/0 de ce sel vitreux, en ayant soin d'agiter fréquemment pendant la dissolution ou de tenir le sel à la partie supérieure du liquide plutôt que dans les couches profondes, car le métaphosphate de soude, bien que très soluble dans l'eau, ne s'y dissout que lentement.

Je me suis assuré qu'à la température ordinaire la vitesse de transformation par hydratation du métaphosphate neutre de soude en orthophosphate acide était extrêmement lente (1).

Ainsi une solution à 5 0/0 de ce sel, maintenue pendant quatre mois à une température de 12 à 15° et renfermant, au début de l'expérience, 6/100 de son métaphosphate transformé en orthophosphate, en contenait 10/100 au bout du temps indiqué, soit une perte dans le titre de 1 0/0 par mois.

On peut donc être assuré que la solution à 1/20 de métaphosphate de soude, faite comme il a été dit, est susceptible, même après un an de préparation, d'être utilisée pour précipiter les albuminoïdes du lait.

L'hydratation à chaud est même beaucoup moins rapide qu'on pourrait le croire ; aussi, dans des cas pressés, peut-on opérer de la manière suivante pour la préparation du réactif.

On met dans un petit ballon 50 centimètres cubes d'eau, qu'on porte à l'ébullition, puis ou ajoute $5^{gr},70$ de métaphosphate de soude finement concassé ; au bout de cinq minutes d'ébullition, la solution est complète ; on ajoute aussitôt 50 centimètres cubes d'eau froide, on refroidit rapidement le mélange sous un filet d'eau et on complète à 100 centimètres cubes ; 12 0/0 environ du

(1) Il est aisé de mesurer la vitesse de transformation du métaphosphate de soude, sel neutre vis-à-vis de la phtaléine du phénol, en orthophosphate monosodique (sel acide).

Il suffit pour cela d'ajouter à un volume connu de liqueur, une solution de soude déci-normale, jusqu'à virage de l'indicateur; on a alors, par un simple rapport, la quantité de métaphosphate hydraté dans l'unité de temps pour la température où s'est faite l'expérience.

sel sont transformés en orthophosphate ; il en reste donc dans la liqueur 5 grammes environ non transformés.

Pour la coagulation des albuminoïdes, on met dans un matras jaugé de 100 centimètres cubes : 10 centimètres cubes de lait ; $2^{cc},5$ de la solution indiquée plus haut de métaphosphate de soude à 5 0/0 ; 60 à 70 centimètres cubes d'eau, et on agite. Puis on ajoute : $0^{cc},3$ d'acide acétique, ou mieux $0^{cc},5$ d'acide chlorhydrique (qu'il faut uniquement employer avec les laits de femme ou d'ânesse) ; on complète le volume à 100 centimètres cubes avec de l'eau ; on agite, puis on filtre.

Les premières gouttes sont généralement louches, surtout avec le lait de femme ; cependant elles se clarifient assez vite, et lorsqu'elles sont tout à fait limpides, on les recueille dans une éprouvette. On obtient ainsi à froid, même avec le lait de femme, si difficile à coaguler par toute autre méthode, un petit-lait d'une limpidité extrême et exempt de toute trace d'albuminoïde, car il est sans action sur les réactifs de Millon, de Tanret et d'Esbach, et il décolore la liqueur de Fehling comme une solution aqueuse de lactose, sans donner la teinte violacée de passage qu'on obtient d'habitude avec les sérums plombique ou acétique et qui empêche d'apprécier exactement la fin de la réaction.

L'examen polarimétrique est aussi très facile.

Je me suis d'ailleurs assuré par des expériences préalables :

1° Que l'acide métaphosphorique et le métaphosphate de soude ne modifient en rien les pouvoirs rotatoire et réducteur du sucre de lait en solution dans l'eau ;

2° Que les acides acétique et chlorhydrique, aux doses employées, étaient également sans action hydratante à froid, même par un contact prolongé ; à la température ordinaire, j'ai conservé pendant plus de quinze jours des sérums de laits de femme, de vache et de brebis, sans variation aucune dans la déviation polarimétrique et la réduction de la liqueur cupro-potassique.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de l'analyse commerciale de laits de vache, qui peuvent avoir été additionnés de saccharose, l'emploi de l'acide acétique sera préféré.

Lorsqu'on voudra pratiquer l'examen polarimétrique, on se servira d'un tube de 50 centimètres de longueur, plutôt que d'un tube de 20 centimètres, afin d'atténuer les erreurs de lecture ; il convient même, dans ce but, de diminuer de moitié la dilution.

On a de très bons résultats avec : 10 centimètres cubes de lait, $1^{cc},5$ de métaphosphate, $0^{cc},3$ d'acide chlorhydrique et eau en quantité suffisante pour 50 centimètres cubes ; en se servant alors d'un

tube de 50 centimètres, tout se passe comme si l'on opérait sur un petit-lait normal dilué seulement à 1/2 et examiné dans un tube de 20 centimètres ; les causes d'erreur ne sont plus multipliées dans ce cas que par le coefficient 2.

La dilution préalable du lait, avant la séparation par le filtre des albuminoïdes coagulés, compense presque entièrement la différence qui existe entre la proportion de lactose dissoute dans 1 litre de lait, quantité cherchée, et la dose qui est donnée par l'analyse et qu'on est obligé de rapporter au litre de petit-lait.

C'est ce que le calcul suivant démontre aisément :

Supposons 1 litre de lait renfermant A centimètres cubes de petit-lait et x grammes de lactose.

La totalité de la lactose sera évidemment répartie dans les A centimètres cubes de petit-lait ; 1 litre de ce petit-lait renfermera donc $\frac{x \times 1000}{A}$ de lactose.

La différence entre la proportion de lactose renfermée dans 1 litre de petit-lait et dans un litre de lait sera, par suite :

$$d = \frac{x \times 1000}{A} - x = x\,\frac{1000 - A}{A}.$$

D'autre part, et d'après ce qui précède, 10 centimètres cubes de lait renferment $\frac{A^{cc}}{100}$ de petit-lait et $\frac{x^{gr}}{100}$ de lactose.

Après avoir complété le volume à 100 centimètres cubes par addition de 90 centimètres cubes d'eau, le volume du petit-lait sera devenu

$$\frac{A}{100} + 90 = \frac{A + 9000}{100},$$

et renfermera toujours $\frac{x^{gr}}{100}$ de lactose.

100 centimètres cubes de ce petit-lait en contiendront

$$\frac{\frac{x}{100} \times 100}{\frac{A + 9000}{100}} = \frac{100x}{A + 9000}.$$

Ici la différence entre la quantité de lactose contenue dans 10 centimètres cubes de lait normal ou 100 centimètres cubes de lait étendu à 1/10 et celle que renferment 100 centimètres cubes de petit-lait est

$$\frac{100x}{A + 9000} - \frac{x}{100} = \frac{(1000 - A)x}{100(9000 + A)}.$$

différence qui, rapportée à 1 litre de lait, ce qu'on obtient en multipliant par 100, devient

$$d' = x\,\frac{1000 - A}{9000 + A}.$$

Si nous comparons les deux différences, il vient

$$\frac{d'}{d} = \frac{x\,\dfrac{1000 - A}{9000 + A}}{x\,\dfrac{1000 - A}{A}} = \frac{A}{9000 + A}.$$

Or, A est voisin de 930 pour le lait de vache, ainsi que l'a déterminé Poggiale; pour le lait de brebis, le plus riche en principes coagulables des laits usuels, A égale environ 850.

On peut donc donc dire que A est compris entre 1000 et 850 et poser

$$1000 > A > 850,$$

$\frac{d'}{d}$ est donc compris entre $\frac{1000}{10000} = \frac{1}{10}$ et $\frac{850}{9850} = \frac{1}{12}$, d'où d' est au moins 10 fois et au plus 12 fois plus petit que d.

En valeur absolue, d' est compris entre $x \times \frac{1000 - 1000}{9000 + 1000}$, c'est-à-dire $x \times \frac{0}{10000} = 0$, et entre $x \times \frac{1000 - 850}{9000 + 850} = x \times \frac{150}{9850} = \frac{1}{66}$ de la valeur réelle; d' tend, par conséquent, d'autant plus vers zéro que A est plus rapproché de 1000.

Dans le cas du lait de vache, où A = 930 environ, on a

$$d' = x \times \frac{1000 - 930}{9930} = \frac{70}{9930} = \frac{1}{142}\,x,$$

pour le lait de femme, où A = 950.

$$d' = x \times \frac{1000 - 950}{9950} = \frac{50}{9950} = \frac{1}{199}\,x.$$

On voit donc combien, par la dilution préalable au dixième, on rapproche pour la lactose les chiffres fournis par l'analyse et ceux qui correspondent à la quantité réelle de cette substance contenue dans le lait, tandis que, par l'examen du petit-lait obtenu sans dilution, on a des différences 10 à 12 fois plus fortes et pouvant atteindre 3 à 4 grammes par litre de lait, ce qui est loin d'être négligeable.

En se servant de cette méthode, il est facile d'établir le rapport entre les pouvoirs rotatoire et réducteur des différents laits; on

est ainsi amené à reconnaître que pour les laits de vache, de chèvre et de brebis, ce rapport est le même qu'entre les pouvoirs rotatoire et réducteur de la lactose pure ; que pour les laits de femme et de chienne, le pouvoir rotatoire est proportionnellement plus faible ; pour ceux d'ânesse et probablement de jument, qu'il est plus fort qu'avec la lactose.

Dans un prochain mémoire, j'étudierai cette question, surtout en ce qui concerne le lait de femme.

N° 101. — Détermination spécifique du xylose ; par M. G. BERTRAND.

Étant donné la place importante que le xylose occupe dans le règne végétal, puisqu'on le trouve toujours parmi les produits de dédoublement des matières incrustantes chez les plantes angiospermes, il était utile d'être fixé sur les caractères qui permettent de le reconnaître. J'ai donc été conduit à vérifier ceux déjà donnés et à en établir quelques autres.

Pour ces déterminations, je me suis servi surtout de xylose de paille d'avoine, aussi pur que possible ; mais la plupart ont été contrôlées sur des échantillons de quatorze origines différentes.

Forme cristalline. — Des mélasses où il cristallise, le xylose peut se présenter sous deux aspects différents : soit en cristaux naviculaires assez courts (la longueur ne dépassant pas trois ou quatre fois la largeur), soit en prismes nettement définis, appartenant au système orthorhombique. Ces prismes se groupent fréquemment en donnant des mâcles en croix analogues à celles de la staurotide. On n'a pu déterminer encore les angles cristallins, les faces du prisme étant toujours convexes dans les cristaux un peu gros qu'on a obtenus, soit dans l'eau, soit dans l'alcool. Dans ce dernier cas, deux faces seulement prédominent, donnant aux cristaux l'apparence de lames peu épaisses, où les deux grandes faces seules sont convexes, les latérales restant parfaitement planes. Les cristaux de xylose polarisent avec énergie.

Solubilité. — Afin d'obtenir des solutions saturées, le dissolvant était placé avec un grand excès de xylose dans un petit flacon soumis à une agitation automatique pendant une quinzaine d'heures.

Deux centimètres cubes de solution aqueuse saturée à la température de + 20°,3, et pesant 2^{gr},381, ont donné 1^{gr},284 de xylose sec. Ainsi 100 parties d'eau à + 20°,3 dissolvent 117,05 de xylose, et 100 centimètres cubes de solution saturée à cette température en contiennent 64^{gr},2.

Le xylose paraît insoluble dans l'alcool absolu. Avec l'alcool à 90 0/0, saturé à + 19°, j'ai trouvé 0gr,329 de sucre pour 10 centimètres cubes, et seulement 0gr,133 pour le même volume d'alcool à 90°.

Quand on détermine ces solubilités, il faut évaporer d'abord dans le vide sec, puis à + 110°. Si l'on évaporait de suite dans l'étuve, on n'obtiendrait qu'un sirop difficile à dessécher.

Point de fusion. — D'après MM. Wheeler et Tollens (1), le xylose fond à 144-145°. M. Hébert (2) a donné plus tard 153-154°. Cette différence s'explique aisément par la facile décomposition du xylose sous l'action de la chaleur. En se servant du bloc de M. Maquenne, on observe que le xylose fond déjà vers + 140°, mais seulement après une ou deux minutes de chauffage. Si on admet qu'une parcelle d'un corps doit fondre instantanément quand on la place sur le bloc chauffé à sa température de fusion, ce qui se vérifie avec les corps à point de fusion net, on reconnaît qu'il faut atteindre + 160° environ pour le xylose pur.

Osazone.— La plus belle des osazones que fournissent les sucres; cristallise en belles aiguilles jaune d'or fondant vers + 161° (au bloc Maquenne).

Les auteurs donnent : 160° (Koch) (3); 155-160° (Wheeler et Tollens); 152-155° (Hébert).

Pouvoir rotatoire. — Le xylose est faiblement dextrogyre. D'après Koch, qui l'a découvert, $[\alpha]_D = +20°,2$ à + 21°. Depuis, MM. Wheeler et Tollens ont repris cette étude et ont obtenu $[\alpha]_D = +18°,6$ à + 19°,6. Ils ont remarqué en outre, que le xylose était cinq fois plus actif au moment de sa dissolution, mais que ce pouvoir rotatoire atteignait rapidement sa valeur définitive. M. Hébert a donné pour le xylose de paille de froment

$$[\alpha]_D = +18°,63.$$

J'ai trouvé, pour une solution de 2gr,532 de xylose dans 23gr,393 d'eau distillée, à la température de + 23° (la densité étant 1,037) une rotation de 4°15′, sous une épaisseur de 22 centimètres, d'où

$$[\alpha]_D = \frac{4°15' + 25,925}{2,532 \times 2,2 \times 1,037} = 19°4'.$$

Infermentescibilité. — Le xylose, soumis à l'action de la levure

(1) *Ann. der Chem.*, t. **254**, p. 309.
(2) *Comptes rendus*, t. **110**, p. 969.
(3) *D. ch. G.*, t. **20**, p. 145 (extraits).

de bière, ne subit pas la fermentation alcoolique. J'ai eu plusieurs fois l'occasion de vérifier ce fait signalé par Koch.

Pouvoir réducteur. — L'action réductrice du xylose sur la liqueur cupro-potassique est un peu plus grande que celle du dextrose ou du sucre interverti.

En employant des solutions sucrées à 1/2 0/0,et 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling (formule Pasteur) étendus de quatre fois leur volume d'eau, j'ai observé qu'une quantité de liqueur cuprique équivalant à 100 de dextrose, ou à 104 de sucre interverti, correspondait à 109,6 de xylose.

Action de l'orcine en solution chlorhydrique. — Quand on chauffe doucement une parcelle de xylose avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et un peu d'orcine, on obtient une liqueur violet-bleu. Cette coloration est due à la formation du furfurol qui s'engendre si facilement par l'action des acides sur les pentoses.

Xylono-bromure de cadmium. — La réaction qui vient d'être indiquée est extrêmement sensible, mais elle est commune au xylose et à l'arabinose (1). Au contraire, la production du dérivé suivant est tout à fait caractéristique du xylose (2).

Voici comment on opère :

On introduit un peu de xylose dans un tube à essai avec trente à cinquante fois son poids d'eau saturée de brome (soit 2 centimètres cubes pour 0^{gr},05 de sucre); au bout de vingt-quatre heures, on porte à l'ébullition pour chasser l'excès de brome, on sature par une pincée de carbonate de cadmium, et on filtre ; la solution limpide, réunie aux eaux de lavage, est concentrée à un petit volume (1 centimètre cube pour la quantité ci-dessus) et additionnée de son volume d'alcool. Après quelques minutes (3), il se fait un précité de xylono-bromure de cadmium, dont la formation est favorisée par le frottement et l'agitation.

Ce sel cristallise en aiguilles prismatiques diversement groupées, souvent en sphéro-cristaux, et répondant à la formule $C^5H^9O^6$-Cd-Br + H^2O. Il est si peu soluble dans l'alcool faible qu'une solution saturée (dans l'alcool à 50 0/0) se colore seulement en jaune par H^2S. Dans l'eau pure, sa solubilité est plus forte. 10 centimètres cubes de solution saturée à + 22° (et pesant 10^{gr},075) contiennent 0^{gr},1456 de xylono-bromure, dosé à l'état de AgBr.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **6**, p. 161, 259.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. **5**, p. 554.
(3) Plusieurs heures dans certains cas.

Comme 100 parties de xylose donnent 140 parties du sel double dans les conditions de l'expérience, on voit que cette méthode est aussi sensible que caractéristique.

L'oxydation par le chlore donnerait un xylono-chlorure analogue, mais environ quatre fois plus soluble (0gr,5273 pour 10 centimètres cubes de solution aqueuse à + 22°).

Ces sels ne présentent pas de point de fusion net. Soumis à l'action de la chaleur, dans un tube bouché, ils se décomposent en se boursouflant à la façon du sulfocyanure de mercure (serpent de Pharaon).

En résumé, quand on dispose de quelques grammes de xylose, rien n'est plus facile que de vérifier les caractères qui sont indiqués plus haut, mais quand on n'a qu'une très petite quantité de ce sucre, par exemple 0gr,1, voici comment il convient d'opérer pour en établir la nature. Je suppose qu'on soit en présence du sirop brut de xylose. On l'abandonne à lui-même après l'avoir amorcé. Si la cristallisation tarde à se produire, on délaie le sirop à chaud dans l'alcool absolu ou même à 95°; après repos suffisant on décante la solution alcoolique froide, pour la séparer du dépôt formé et on l'évapore à consistance sirupeuse. Cette fois, la cristallisation est presque toujours facile.

On examine d'abord l'apparence des cristaux, et on les essore sur une plaque poreuse. Les cristaux sont alors delayés dans l'alcool et égouttés de nouveau; on recommence au besoin cette petite opération.

Il faut maintenant s'assurer qu'on a bien affaire à du xylose. On commence par en chauffer quelques milligrammes avec un peu d'acide chlorhydrique et une trace d'orcine : si le mélange se colore en violet-bleu, on est en présence d'un pentose, la coloration étant rouge-orangé avec les glycoses en C^6.

Il ne reste plus qu'à différencier le xylose de l'arabinose au moyen du xylono-bromure de cadmium.

(Laboratoire de chimie appliquée aux corps organiques au Muséum.)

N° 102. — Action de l'oxyde azotique sur les métaux et sur les oxydes métalliques; par MM. Paul SABATIER et J.-B. SENDERENS.

L'action de l'oxyde azotique (bioxyde d'azote) sur les métaux et sur les oxydes a été peu étudiée. On sait seulement, depuis Davy et Gay-Lussac, que le potassium, le sodium, chauffés dans ce gaz, le réduisent en azote, et qu'il en est de même de l'arsenic, du fer, du zinc chauffés au rouge. Ces derniers effets pourraient d'ailleurs

provenir, non de l'oxyde azotique, mais des produits de sa destruction par la chaleur. Ce gaz subit, en effet, à la température du rouge une décomposition lente, déjà très appréciable à 550°, comme l'a montré M. Berthelot.

Nous avons repris cette étude en faisant agir l'oxyde azotique à une température basse, incapable de le détruire, et toujours inférieure à 500°.

Le gaz est préparé par l'action de l'acide azotique sur une solution chaude et concentrée de sulfate ferreux. Il est séché avec soin et n'est utilisé que lorsqu'il est tout à fait pur et absorbable par le sulfate ferreux.

1° *Métaux.* — Les métaux inoxydables à l'air, argent, platine, etc., ne sont pas oxydés par l'oxyde azotique.

Le mercure liquide, chauffé progressivement jusqu'à l'ébullition, s'y maintient parfaitement brillant. Sa vapeur ne subit encore à 450° aucune oxydation appréciable.

L'aluminium (en limaille) n'est pas plus altéré.

Les métaux usuels oxydables à l'air, pris à l'état fondu ou en lames ou même en limailles, ne s'oxydent que très imparfaitement dans l'oxyde azotique, même quand on élève la température jusqu'au rouge sombre. Le cuivre, le fer, le cadmium, le zinc se recouvrent seulement d'une couche superficielle d'oxyde : le plomb s'oxyde plus rapidement en donnant de la litharge jaune.

Il n'en est plus ainsi des métaux obtenus à l'état divisé en réduisant les oxydes par l'hydrogène : l'oxyde azotique agit sur eux à une température où il est encore parfaitement stable, et il les transforme totalement en oxydes complètement distincts de ceux que donneraient l'oxygène ou l'air.

Le *nickel* réduit, chauffé à 200° dans l'oxyde azotique, brûle avec une vive incandescence en donnant du protoxyde jaune-verdâtre : dans l'air, l'incandescence est beaucoup moins vive, et le protoxyde est toujours mélangé d'une certaine dose de sesquioxyde noir.

Le *cobalt* réduit, chauffé à 150° dans l'oxyde azotique, fournit avec une vive incandescence du protoxyde marron : dans l'air, on obtiendrait l'oxyde intermédiaire Co^3O^4 noir.

Le *fer*, réduit du peroxyde par un courant prolongé d'hydrogène au rouge, s'oxyde dans l'oxyde azotique à partir de 200° : l'incandescence est vive, et on obtient du protoxyde gris métallique (Fe 0/0, trouvé 77,0, calculé 77,7).

Le *cuivre* réduit s'oxyde de même à partir de 200° dans l'oxyde azotique et se transforme totalement en oxydule Cu^2O, rouge-co-

chenille très homogène. Au rouge sombre, l'incandescence se produit, sans doute amorcée par un peu d'oxygène devenu libre : néanmoins le produit est identique, mais plus brillant et de couleur fort belle. Dans l'air, on aurait formation d'oxyde cuivrique CuO noir.

L'*antimoine*, réduit à 420° de son oxyde, et le *plomb*, réduit de la litharge en fines gouttelettes, s'oxydent dans l'oxyde azotique en régénérant l'oxyde.

Nous avons en passant essayé l'action de l'oxyde azotique sur l'hydrure de *palladium*. La mousse de palladium, préalablement chargée d'hydrogène, n'exerce à froid aucune action appréciable sur le bioxyde d'azote ; mais en élevant la température vers 200°, on observe une incandescence très nette. L'oxyde azotique est totalement transformé en eau et *ammoniaque* sans qu'il y ait oxydation simultanée du métal (1). Il convient d'ajouter que son oxydation spontanée n'a jamais lieu dans l'air au-dessous du rouge.

2° *Oxydes inférieurs.* — Nous avons soumis à l'action de l'oxyde azotique un certain nombre d'oxydes inférieurs, préparés pour la plupart en réduisant par l'hydrogène un oxyde supérieur.

L'*oxyde manganeux* MnO vert-jaune, obtenu par l'action de l'hydrogène sur le peroxyde, s'oxyde sans incandescence dans l'oxyde azotique et fournit de l'oxyde Mn^3O^4 brun clair. Dans l'air, on obtient ce même produit, plus ou moins mélangé de sesquioxyde Mn^2O^3. On peut en conclure que le manganèse métallique donnerait des résultats identiques. C'est d'ailleurs ce que M. Güntz a trouvé directement dans un travail récent (*Bull. Soc. chim.*, t. **7**, p. 278 ; 1892).

Le *bioxyde de tungstène* brun TuO^2, préparé par l'action prolongée de l'hydrogène sur l'acide tungstique au rouge sombre, réagit au-dessous de 500° sur l'oxyde azotique : on aperçoit une vide incandescence, et il reste de l'oxyde bleu Tu^2O^5. Dans les mêmes conditions, l'air régénère l'acide tungstique TuO^3, mêlé à un peu d'oxyde bleu.

Le *bioxyde d'uranium* UO^2 brun-marron a été préparé par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde uranique orangé UO^3. Ce bioxyde, chauffé au-dessous de 500° dans l'acide azotique, s'oxyde avec une incandescence assez vive, en donnant l'oxyde noir U^2O^5. Dans l'air, on obtient sans incandescence notable l'oxyde U^3O^8 vert-jaunâtre.

(1) C'est une action semblable à celle de la mousse de platine sur un mélange d'hydrogène et d'oxyde azotique.

Le sesquioxyde de molybdène Mo^2O^3 noir a été préparé en maintenant au rouge sombre dans l'hydrogène l'acide molybdique MoO^3. Ce sesquioxyde, chauffé dans l'oxyde azotique, fournit une vive incandescence en donnant du bioxyde MoO^2 violet. Au contraire, l'air régénère avec une faible incandescence l'acide molybdique primitif MoO^3 blanc.

Le *sesquioxyde de titane* Ti^2O^3, préparé en réduisant par l'hydrogène l'acide titanique TiO^2, est brun-noir. Chauffé doucement dans l'oxyde azotique, il s'oxyde lentement sans incandescence et régénère l'acide titanique blanc (1). Il en est de même dans l'air.

L'*oxyde stanneux* brun SnO, chauffé au-dessous de 500° dans l'oxyde azotique, brûle avec une vive incandescence et se transforme en oxyde stannique blanc très léger. Ici, comme pour le cas précédent, l'air se comporte d'une manière analogue.

L'*oxyde cuivreux* rouge Cu^2O, préparé à l'avance, n'est pas oxydé par l'oxyde azotique : au contraire, l'air réalise très aisément sa suroxydation.

Le *sesquioxyde de vanadium* Va^2O^3 noir, obtenu par l'action de l'hydrogène sur l'acide vanadique orangé Va^2O^5, ne paraît nullement modifié dans l'oxyde azotique au-dessous de 500° et conserve ses caractères chimiques primitifs. Au contraire, cet oxyde, légèrement chauffé dans l'air, brûle comme de l'amadou en se transformant en bioxyde noir bleuté VaO^2, immédiatement soluble en bleu dans les acides.

3° *Peroxydes.* — L'oxyde azotique tend à se transformer en peroxyde d'azote (acide hypoazotique) par fixation d'un atome d'oxygène, et peut par conséquent, dans certains cas, agir comme *réducteur*. Nous avons trouvé, en effet, que certains peroxydes peuvent être réduits par l'oxyde azotique. Cette réduction est d'ailleurs en concordance absolue avec les indications thermochimiques. La réaction

$$AzO + O = AzO^2 \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 19^{Cal},0$$

Par suite, on n'observera de réduction que pour les peroxydes formés à partir des oxydes inférieurs avec un dégagement de chaleur plus faible que 19 calories par atome d'oxygène fixé. Nous trouvons que

	Cal
$Cu^2O + O = 2CuO$ dégage	+38,2
$Hg^2O + O = 2HgO$	+20,0
$2FeO + O = Fe^2O^3$	+51,2
$SnO + O = SnO^2$	+66,0
$MnO + O = MnO^2$	+21,4

(1) Il n'y a pas de formation d'azoture de titane.

On vérifie, en effet, que l'oxyde azotique ne réduit aucun de ces oxydes (au-dessous de 500°). Il ne réduit pas non plus les acides molybdique, tungstique, titanique, pour lesquels les données thermiques font défaut.

D'autre part, nous savons que

$$PbO + O = PbO^2 \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 12^{Cal},2$$

Les réactions

$$Ag^2 + O = Ag^2O,$$
$$^1/_3Cr^2O^3 + O = {}^1/_3CrO^3,$$
$$Mn^2O^3 + O = 2MnO^2$$

dégagent des quantités de chaleur faibles, de beaucoup inférieures à 19 calories. Nous voyons, en effet, que l'oxyde azotique réduit ces divers oxydes, avec formation de gaz hypoazotique rouge, à une température où ces oxydes sont parfaitement stables.

La réduction de l'*acide chromique* commence à froid et fournit alors du chromate de chrome.

L'*oxyde d'argent* ne commence à se détruire en ses éléments qu'après 200° : la réduction par l'oxide azotique a lieu dès 170° et se poursuit totalement à cette température.

Le *bioxyde de manganèse*, qui ne dégage de l'oxygène qu'au rouge, agit sur l'oxyde azotique dès 400° et se transforme en oxyde manganique brun Mn^2O^3.

L'*oxyde puce de plomb* PbO^2, chauffé seul, est parfaitement stable au-dessous de 450° : sa décomposition n'a guère lieu qu'au rouge et fournit d'abord du minium orangé, qu'une calcination prolongée transforme en litharge jaune. Au contraire, dans l'oxyde azotique, la réduction commence vers 315° et se poursuit régulièrement à cette température, en donnant immédiatement de la litharge blanche parfaitement homogène.

4° *Production des azotites.* — On sait que l'oxyde azotique, dirigé sur du bioxyde de baryum, légèrement chauffé, s'unit par addition à ce composé en donnant de l'azotite de baryum $Ba(AzO^2)^2$. Une réaction analogue a été autrefois indiquée par Schœnbein pour d'autres peroxydes (*Jahresberichte*, 1847-48, p. 387) : en agitant avec de l'oxyde azotique de l'eau froide tenant en suspension du bioxyde de plomb ou de manganèse, il avait observé la formation d'azotites. Mais l'air dissous dans l'eau ou fixé sur les peroxydes pouvant intervenir activement dans une telle expérience, nous avons cherché à la répéter dans des conditions plus correctes. Les peroxydes sont mis en suspension dans de l'eau dés-

aérée au milieu de laveurs parcourus par un courant prolongé d'hydrogène qui enlève toutes traces d'air : on y dirige ensuite l'oxyde azotique absolument débarrassé de toutes vapeurs nitreuses. En opérant ainsi, on trouve qu'il y a effectivement production d'azotites.

La formation est très nette avec l'oxyde puce de plomb : après une heure d'action, la teinte jaune du liquide est déjà très nette. Cette teinte va en s'accusant de plus en plus. Après trois heures, la liqueur soumise à l'analyse contenait par litre environ 4 grammes d'azotite neutre de plomb.

	Trouvé.	Calculé.
Acide azoteux Az^2O^3.....	25.0	25.4
Oxyde de plomb PbO.....	75.0	74.6
	100.0	100.0

En prolongeant le courant gazeux, la liqueur continue à s'enrichir en azotite ; mais on aperçoit des indices de décomposition, qui se manifeste d'ailleurs quand on essaye de concentrer le liquide dans le vide sec. Il se dépose alors une certaine quantité de cristaux en lamelles rhombiques, dont l'angle est voisin de 75°,5, et qui semblent constituées par un azotite basique de plomb. Cette étude sera poursuivie.

Le bioxyde de manganèse, même hydraté, donne des résultats beaucoup moins complets : après trois heures, la liqueur ne renfermait par litre que $0^{gr},12$ d'azotite manganeux.

En remplaçant le bioxyde de plomb par de l'oxyde d'argent Ag^2O, on a, comme l'avait vu Schœnbein, formation de traces d'azotite d'argent avec dépôt corrélatif d'un peu d'argent métallique ; mais la dose est encore plus faible que pour le bioxyde de manganèse.

Dans une prochaine communication, nous indiquerons l'action du peroxyde d'azote sur les métaux et les oxydes.

N° 103. — Sur un nouveau gaz-volumètre ; par M. J.-A. MULLER.

Dans une note publiée récemment (1), j'ai insisté sur ce point que, quand il s'agit de mesurer exactement l'air déplacé par un gaz ou une vapeur, dans un appareil où le volume du vase générateur est parfois très grand par rapport au volume du gaz à mesurer, le gaz-volumètre de Lunge ne peut pas servir à recueillir directement l'air déplacé, à cause du poids spécifique élevé du mercure :

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **24**, p. 570; 1891.

il faut alors recueillir d'abord l'air sur l'eau, puis le transvaser dans le gaz-volumètre.

On peut se servir, dans ce cas, du petit appareil que j'ai indiqué dans la note dont il vient d'être question (1); car cet appareil permet en même temps de corriger l'erreur due aux changements de volume provenant des variations de température du vase générateur et de pression barométrique qui ont pu survenir pendant l'expérience.

Pour les déterminations qui se font entièrement à la température ordinaire, dans un temps quelconque, j'ai imaginé un appareil qui permet de mesurer directement le volume du gaz dégagé, tout en se servant de mercure. La densité de ce gaz étant supposée connue, une simple multiplication du volume lu sur la burette de l'appareil, par un coefficient constant, donne alors son poids.

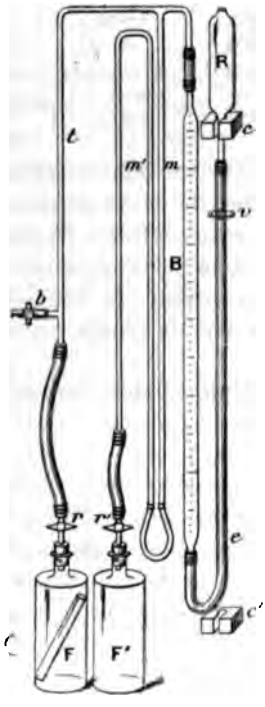


Fig. 1.

Ce nouveau gaz-volumètre se compose de deux flacons F et F' (*fig.* 1), sensiblement de même capacité (1/2 litre); ces flacons sont bouchés avec des bouchons en caoutchouc troués et munis de robinets r et r'. Le flacon F communique avec la burette B par le tube t d'un très faible diamètre intérieur (1^{mm} environ); à la partie supérieure de ce tube est soudée l'une des branches m d'un manomètre à eau, dont l'autre branche m' communique avec le flacon F'; les deux branches de ce manomètre, dont le diamètre intérieur est d'environ 2 millimètres sont reliées, dans le bas, à l'aide d'un tube en caoutchouc.

La burette B a une capacité de 50 centimètres cubes; elle est divisée par dixièmes et le 0 de la graduation se trouve situé dans la partie supérieure étroite du tube divisé. Cette burette communique, par un tube en caoutchouc épais, e, avec un petit réservoir à mercure R renfermant environ 60 à 70 grammes de mercure bien purifié.

(1) *Loc. cit.*, p. 572.

Au tube *t*, communiquant avec le flacon F est soudé un bout de tube *b* muni d'un caoutchouc et d'une pince à vis, dont l'usage sera indiqué plus loin.

Tout l'appareil qu'on vient de décrire est fixé dans une petite armoire qu'on n'ouvre que pour faire les manipulations ou les lectures. De plus, afin de permettre aux deux flacons F et F' de prendre aussi exactement que possible la même température, on les recouvre d'une boîte de clinquant épais, facilement démontable (1).

Supposons maintenant qu'on ait abandonné le nouveau gaz-volumètre pendant une nuit, dans une salle où la température varie lentement, après avoir eu soin d'enlever préalablement les clefs des robinets *r* et *r'* et d'amener le mercure au 0 de la graduation de la burette. Le lendemain, en remettant les clefs des robinets, on enfermera dans l'appareil (2) de l'air à la température *t* et à la pression H, dont l'unité de volume à 0° et 760 millimètres, serait égale à

$$c = \frac{H}{760 \times (1 + \alpha t)},$$

ou bien à

$$c' = \frac{H - f}{760 \times (1 + \alpha t)},$$

suivant que les parois intérieures des vases sont sèches ou mouillées ; *f* reste la tension maximum de la vapeur d'eau à *t*° et α le coefficient de dilatation des gaz.

Si alors le flacon F contient l'un des éléments d'une réaction, l'autre élément, supposé liquide, étant contenu dans un tube à essai ou un tube en gutta-percha, on provoquera cette réaction en inclinant le flacon après avoir eu soin de fermer le robinet *r* ; on fermera également le robinet *r'* et on laissera la réaction s'achever. Quand elle est terminée, on descend le réservoir à mercure et on le suspend dans le cran du bas de l'armoire, *c'* ; on ouvre doucement le robinet *r*, puis on desserre la vis *v*, en se guidant, dans cette opération, sur les niveaux de l'eau du manomètre ; lorsque ces niveaux sont de nouveau à la même hauteur, on serre la vis *v*. On agite alors fortement le flacon à réaction à l'aide d'une pince de bois et l'appareil est abandonné à lui-même,

(1) L'idée d'enfermer ces flacons dans une boîte métallique m'a été suggérée par mon collègue M. Thomas, professeur de physique à l'École des sciences d'Alger.

(2) La pince à vis du tube *t* et celle fixée sur le tube en caoutchouc du réservoir à mercure étant supposées serrées.

pendant plusieurs heures, pour qu'il se remette en équilibre de température. Enfin, le robinet r' étant ouvert, on fait monter ou descendre le mercure de la burette de façon à ramener *exactement* de niveau l'eau du manomètre, et on lit le volume de gaz dégagé. En multipliant le nombre trouvé par c ou par c', suivant que le gaz est sec ou humide, on obtient son volume dans les conditions normales ; ou bien, si p est le poids du centimètre cube de gaz sec, à 0° et 760 millimètres, il suffit de multiplier le nombre lu sur la burette par pc ou par pc', pour avoir le poids de gaz dégagé dans la réaction.

Lorsqu'il s'agira de faire une nouvelle détermination, la pression barométrique et la température ambiante ne seront plus, en général, les mêmes que lors de la détermination des constantes c ou c'. Il faudra, dans ce cas, les flacons F et F' étant à une même température et avant de provoquer la réaction, soit aspirer un peu d'air par le tube b, soit, au contraire, en insuffler, à l'aide d'une poire en caoutchouc, de façon à ramener l'eau des deux branches du manomètre dans un même plan horizontal (1)

L'air du flacon F sera alors de nouveau à la même pression et à la même température que celui du flacon F', et l'on continuera les manipulations comme il a été dit plus haut.

Au lieu de mettre l'un des éléments de la réaction dans le flacon F et l'autre dans le tube à essai, on peut aussi introduire l'élément liquide dans un plus petit tube qu'on fait ensuite entrer dans le grand tube à essai, contenant, dans ce cas, l'autre élément de la réaction. Cette dernière manière d'opérer a même plusieurs avantages sur l'autre ; car, d'abord, elle permet de faire des expériences en n'employant que de petites quantités de liquide-réactif, et ensuite, grâce au faible volume du tube à essai, ce liquide, ainsi que la solution obtenue après la réaction, peuvent avoir des tensions de vapeur qui diffèrent notablement l'une de l'autre et de celle de l'eau, quand il s'agit de mesurer le gaz à l'état humide. Quand le gaz dégagé doit être mesuré à l'état sec, les corps réagissants qui donnent naissance au dégagement gazeux, ainsi que les produits de la réaction, solides ou liquides, doivent avoir une tension de vapeur voisine de zéro et les parois des flacons F et F' être sèches ; au contraire, le fond de ces flacons sera recouvert d'une couche d'eau de quelques millimètres d'épaisseur, s'il faut mesurer le gaz se dégageant d'une réaction qui se passe en solution aqueuse. Dans l'un et l'autre cas, il est nécessaire de boucher le tube à essai

(1) Pendant cette opération les robinets r et r' doivent être ouverts.

où se fait la réaction avec un bouchon en caoutchouc muni d'un très petit trou, afin de rendre minimum la vitesse de diffusion entre l'atmosphère du tube à essai et celle du flacon à réaction.

Le nouveau gaz-volumètre est surtout propre à la mesure des gaz qui se dégagent dans les réactions lentes ; ou encore de ceux qui, se dégageant dans des réactions vives, donnent naissance à une notable élévation de température et exige qu'on mette entre la fin de la réaction et la lecture du volume de gaz dégagé, un intervalle de temps assez long.

Enfin, l'appareil qu'on vient de décrire peut aussi servir à déterminer le volume occupé par la vapeur d'un liquide très volatil pouvant se vaporiser complètement dans l'air, à la température ordinaire. Dans ce dernier cas, le liquide est contenu dans une petite ampoule presque totalement remplie, qu'on introduit dans le flacon à réaction avec une bille de verre ou un petit pilon d'agate et qu'on brise, au moment voulu, en agitant fortement ce flacon.

Il est important, dans la construction du gaz-volumètre, de n'employer que des tubes en caoutchouc pour machine pneumatique, en gomme pure, et de toujours tenir les robinets r et r' bien graissés à la vaseline. En prenant ces précautions je suis parvenu à maintenir l'eau du manomètre sensiblement dans sa position d'équilibre, pendant plus d'une semaine, malgré une variation de température de 4 à 5° ; en tous cas, les parois des flacons étant sèches ou mouillées, la quantité dont il a fallu élever ou abaisser la colonne de mercure dans l'éprouvette B, pour ramener l'équilibre parfait, n'a pas dépassé, dans ces conditions, un volume égal à un dixième de centimètre cube, au bout d'une dizaine de jours.

N° 104. — Action du soufre en présence de l'eau sur les sels formés par les acides polybasiques ; par M. J.-B. SENDERENS.

Dans une précédente communication (1), j'ai fait connaître à la Société les résultats que m'avait fourni l'action du soufre en présence de l'eau sur les oxydes et sur les sels formés par les acides monobasiques. Avant d'exposer mes nouvelles recherches, je signalerai une légère rectification relative aux oxydes de nickel et de cobalt. Dans les premiers instants de l'ébullition, il se forme dans les deux cas un sulfate et un hyposulfite ; mais à mesure que l'opération se prolonge l'hyposulfite diminue graduellement par l'effet de sa transformation en sulfate, de sorte qu'à la fin de

(1) *Bull. de la Soc. chim.* (3), t. 6, p. 800.

la réaction ce dernier sel domine exclusivement dans la liqueur.

J'arrive, après cette explication, à l'action du soufre en présence de l'eau sur les sels formés par les acides polybasiques. Les réactifs colorés et surtout les observations calorimétriques nous ont appris que les fonctions acides multiples superposées dans la molécule d'un acide polybasique peuvent être : 1° toutes fortes; 2° toutes faibles; 3° les unes fortes, les autres moyennes ou faibles.

C'est dans cet ordre que nous examinerons l'action du soufre.

I. — *Acides dont toutes les fonctions acides sont fortes.*

On considère comme tels les acides sulfurique, oxalique et tartrique, bibasiques; l'acide citrique, tribasique.

Le soufre est sans action sur les sulfates et oxalates alcalins, soit acides, soit neutres, en solution bouillante; mais il décompose légèrement le tartrate bibasique et le citrate tribasique, en ramenant à une parfaite neutralité leurs dissolutions, qui ont au début, vis-à-vis du tournesol et de la phtaléine, une réaction faiblement alcaline.

Ainsi, l'action du soufre sur les dissolutions salines dont il vient d'être question indique, comme acides ayant deux fonctions d'acide fort, l'acide sulfurique, l'acide oxalique et l'acide citrique. Cette même action attribue à l'acide tartrique une fonction d'acide fort, et une fonction d'acide moyen, analogue à celle de l'acide acétique; à l'acide citrique, deux fonctions d'acide fort et une fonction d'acide moyen.

II. — *Acides dont toutes les fonctions acides sont faibles.*

Tels sont l'acide carbonique et l'acide borique. J'ai déjà dit dans ma première note que les carbonates alcalins, soit neutres, soit acides, voient leurs dissolutions complètement décomposées par le soufre à la température de l'ébullition.

Il en est de même des borates alcalins, acides et neutres. L'analogie entre ces deux genres de sels se poursuit dans leurs combinaisons métalliques. C'est ainsi que les borates de cuivre, de nickel et de plomb, sont facilement réduits par le soufre en présence de l'eau bouillante, de même que les carbonates correspondants. L'acide borique est mis en liberté et le soufre donne avec les bases un sulfure et un sulfate.

III. — *Acides dont les fonctions acides sont les unes fortes et les autres faibles.*

Ce cas nous est offert par l'acide orthophosphorique PO^4H^3.

α-*Phosphates alcalins.* — Nous avons montré déjà depuis longtemps, M. Filhol et moi, que le soufre s'empare facilement à chaud de la troisième molécule de soude en donnant un polysulfure et un hyposulfite (1). Depuis lors, j'ai observé qu'il se dégageait de l'hydrogène sulfuré provenant de la destruction du polysulfure. La réaction ne s'arrête pas au phosphate disodique, et en prolongeant l'opération, ce dernier sel abandonne encore au soufre une demi-molécule de soude.

β-*Phosphates alcalino-terreux.* — Les phosphates tribarytique et tricalcique sont décomposés par le soufre en présence de l'eau bouillante. Il se dégage de l'acide sulfhydrique, et la liqueur renferme de l'hyposulfite. Cette décomposition est extrêmement lente et elle ne dépasse pas la troisième molécule de base. Si l'on met, en effet, à bouillir de l'eau avec du soufre et des phosphates alcalino-terreux monacides ou diacides, ces derniers sels ne présentent aucune altération.

Il résulterait de ces expériences que l'acide phosphorique se comporte vis-à-vis de la potasse ou de la soude comme un acide possédant 1,5 fonction d'acide fort; vis-à-vis de la baryte et de la chaux, comme possédant 2 fonctions d'acide fort et 1 fonction d'acide moyen. Le soufre, en effet, qui n'a pas d'action sur le sulfate de soude ou baryte, n'agit pas davantage sur le phosphate sesquisodique ou sur le phosphate dibarytique, tandis qu'il décompose les carbonates et acétates alcalins et alcalino-terreux, auxquels on a voulu assimiler les phosphates en ce qui concerne la seconde molécule de base.

L'action du soufre sur les phosphates métalliques en présence de l'eau va nous montrer dans l'acide orthophosphorique trois fonctions d'acide fort.

γ-*Phosphates métalliques.* — Le phosphate tribasique d'argent de même que le phosphate diargentique sont complètement réduits par le soufre en présence de l'eau bouillante, d'après l'équation :

$$2PO^4Ag^3 + 4S + Aq = 3Ag^2S + 2PO^4H^3 + SO^4H^2 + Aq.$$

Les trois phosphates cupriques $(PO^4)^2Cu^3$, $(PO^4)HCu$, $(PO^4)^2H^4Cu$ sont également décomposés, en donnant les mêmes réactions que les sels d'argent.

Mais les phosphates de plomb, de nickel et de cobalt restent inaltérés en présence du soufre et de l'eau bouillante.

Ainsi, par rapport aux oxydes métalliques, l'acide phosphorique

(1) *Comptes rendus*, t. **96**, p. 1051.

possède trois fonctions d'acide fort, au même titre que l'acide sulfurique en possède deux vis-à-vis de ces oxydes. En effet, les sulfates de cuivre et d'argent sont réduits par le soufre en présence de l'eau; les phosphates des mêmes métaux le sont aussi. Mais les phosphates tribasiques de plomb, de nickel et de cobalt résistent à l'action du soufre comme les sulfates correspondants.

IV. — *Action du soufre sur les sels dont l'acide est décomposé durant la réaction.*

α-*Arséniates.* — L'action du soufre en présence de l'eau sur les orthoarséniates présente de très grandes analogies avec celle qu'il exerce sur les phosphates. Il y a cependant cette différence, c'est que tandis que l'acide phosphorique reste inaltéré dans toutes les réactions, l'acide arsénique se trouve parfois décomposé. C'est ainsi qu'avec les arséniates trisodique et disodique on obtient des sulfarséniates et des oxysulfarséniates dont on s'explique aisément la formation. En effet, le soufre donne d'abord avec ces deux arséniates, comme avec les phosphates correspondants, un hyposulfite et un polysulfure qui, en se détruisant, fournit de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier gaz agit sur l'arséniate non décomposé pour produire des sulfarséniates et des oxysulfarséniates.

En tenant compte de cette particularité, l'analogie entre les arséniates et les phosphates se poursuit partout. C'est ainsi que l'action du soufre s'arrête à l'arséniate sesquibasique pour les arséniates alcalins, à l'arséniate bibasique pour les arséniates alcalino-terreux. Les arséniates d'argent et de cuivre sont totalement décomposés par le soufre, tandis que les arséniates triplombique et trinickélique résistent absolument à son action.

β-*Arsénites alcalins.* — Le soufre décompose les solutions bouillantes d'arsénite neutre de sodium et d'arsénite acide. Il agit d'abord sur l'alcali pour donner un polysulfure, qui se détruit avec formation d'acide sulfhydrique. Ce dernier donne, avec l'acide arsénieux, du trisulfure d'arsenic, qui reste dans la liqueur chaude et qui se dépose par le refroidissement. Il se forme en même temps du sulfarsénite de sodium. Ces réactions sont limitées par une action inverse, celle de la transformation du trisulfure d'arsenic en acide arsénieux et hydrogène sulfuré, au contact de l'eau bouillante, ce qui explique le dégagement d'acide sulfhydrique que l'on observe tout le temps de l'expérience.

γ-*Chromates alcalins.* — L'action du soufre sur les dissolutions

de ces sels a été exposée dans ma première communication. Je n'y reviendrai que pour expliquer le mécanisme suivant lequel elle s'accomplit.

Avec le chromate neutre de potassium, il se produit un polysulfure alcalin, qui se détruit en donnant un dégagement d'acide sulfhydrique. La réaction est donc déterminée par la potasse libre du chromate dissous qui donne, avec le soufre, un polysulfure et de l'hyposulfite. L'acide chromique, de son côté, est attaqué par le soufre avec formation d'hydrate chromique. Cette première étape expérimentale se traduit par l'équation :

$$6CrO^4K^2 + 15S + Aq = 6Cr(OH)^3 + 5S^2O^3K^2 + K^2S^5 + Aq.$$

Dans une seconde étape, le polysulfure de potassium se détruit.

$$K^2S^5 + 3H^2O = 3H^2S + S^2O^3K^2,$$

et alors commence le dégagement d'hydrogène sulfuré.

Avec le bichromate de potassium, on ne constate pas le moindre dégagement de H^2S et à aucun instant de l'expérience la solution ne renferme du sulfure. Ceci exclut par conséquent l'action du soufre sur la potasse du bichromate et établit bien la fonction d'acide fort de l'acide chromique dans le bichromate potassique, conformément aux résultats obtenus par M. Sabatier (1). D'après ce savant, l'acide chromique aurait deux fonctions : l'une d'acide fort, qui apparaît dans la formation du bichromate; l'autre d'acide faible, vis-à-vis de la molécule d'alcali qui transforme le bichromate en chromate neutre. Les solutions de ce dernier sel renferment, d'après M. Sabatier, du chromate neutre, du bichromate et de l'alcali libre. On vient de voir que ces conclusions se trouvent confirmées par l'action du soufre sur les solutions de chromate neutre et de bichromate de potassium.

Avec ce dernier sel, il se forme un précipité couleur marron, auquel l'analyse assigne la formule $CrO^3,3Cr^2O^3$. C'est un chromate de chrome, qui n'avait pas encore été signalé.

La liqueur renferme du sulfate et de l'hyposulfite de potassium et la réaction se traduit par l'équation

$$7Cr^2O^7K^2 + 10S + Aq = 2(CrO^3,3Cr^2O^3) + 4SO^4K^2 + 3S^2O^3K^2 + Aq.$$

δ-*Manganates alcalins.* — L'action du soufre sur les solutions de ces sels présente les mêmes particularités qu'avec les chromates.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1886, t. **46**, p. 294.

Le manganate de potassium se décompose d'après l'équation :

$$2MnO^4K^2 + 5S + Aq = Mn^2O^3H^2O + 2S^2O^3K^2 + H^2S.$$

Le permanganate de potassium est réduit par le soufre dès la température ordinaire. On obtient un hydrate de peroxyde de manganèse et du sulfate de potassium, conformément à l'équation:

$$2MnO^4K + S + 2H^2O = 2(MnO^2, H^2O) + SO^4K^2.$$

N° 105. — Sur la préparation de la méthylbenzoylanilide; par M. J. DUPONT.

On sait que M. A. Pictet a donné (1) une méthode qui lui a servi à préparer les dérivés alcoylés de la formanilide et de l'acétanilide, méthode consistant à traiter l'anilide en présence de la potasse par le chlorure, le bromure ou l'iodure du radical alcoolique que l'on veut substituer. Comme ce procédé est beaucoup plus commode et plus économique que celui de M. Hepp (2), qui nécessite l'emploi du sodium, j'ai essayé de l'appliquer à la préparation de la méthylbenzoylanilide. J'ai donc chauffé, en solution alcoolique, parties équivalentes de benzoylanilide, de potasse et d'iodure de méthyle. En reprenant les produits de la réaction, j'ai constaté que l'iodure de méthyle avait bien été saponifié ; mais la benzoylanilide était demeurée absolument inaltérée.

C'est un fait assez intéressant que la méthylation, qui se fait avec la plus grande facilité dans le cas de la formanilide, ne s'opère pas dans la benzoylanilide. M. Pictet a d'ailleurs, ainsi qu'il résulte d'une communication particulière, obtenu le même résultat négatif avec d'autres anilides. Le procédé qu'il a donné ne s'applique donc qu'à la formanilide et à l'acétanilide.

N° 106. — Études cryoscopiques dans la série benzénique; par M. J. HAUSSER.

J'ai été amené, dans le courant de mes expériences, à étudier des acides sulfonés du benzène au point de vue cryoscopique, et j'ai reconnu que ces acides possèdent dans l'eau des abaissements moléculaires différents de ceux de la majeure partie des autres corps organiques. La constante 19 des substances organiques, qui a été trouvée par M. Raoult, à de très rares exceptions près, n'existe pas pour ces corps. L'acide benzènesulfonique, par

(1) A. Pictet, *Berichte*, t. **20**, p. 3422.
(2) Hepp, *Berichte*, t. **10**, p. 329.

exemple, est en tout comparable à l'acide chlorhydrique; il possède l'abaissement moléculaire des acides monobasiques forts; sa constante est voisine de 35, comme celle de HCl. L'acide carboxylé et sulfoné de la nitrobenzine $C^6H^3(COOH)(SO^3H)(AzO^2)$ (1.2.4) est comparable à l'acide sulfurique et possède 38,4 comme constante. Pour montrer que ces acides sont des molécules simples, j'ai étendu mes études à leurs sels, qui m'ont donné les mêmes nombres que les acides.

Dans mes expériences, j'employais toujours environ 50 grammes d'eau. Les solutions acides ont été vérifiées alcalimétriquement.

Voici les chiffres obtenus :

Acide benzènesulfonique $C^6H^5.SO^3H$.

1°	Concentration	2.37 %	Abaissement	0°,54....	$\frac{C}{P} = 0,228$
2°	—	4.71	—	1,06....	$\frac{C}{P} = 0,224$
3°	—	5.92	—	1,36....	$\frac{C}{P} = 0,229$
			Moyenne de.....		$\frac{C}{P} = 0,227$

Poids moléculaire : 158 d'où $T = 0,227 \times 158$.... $= 35,8$

Acide nitrotoluènesulfoné $C^6H^3(CH^3)(SO^3H)(AzO^2)$ (1.2.4).

1°	Concentration	3.80 %	Abaissement	0°,60....	$\frac{C}{P} = 0,157$
2°	—	5.48	—	0,825...	$\frac{C}{P} = 0,151$
3°	—	10.86	—	1,54....	$\frac{C}{P} = 0,141$
			A l'origine.....		$\frac{C}{P} = 0,163$

Poids moléculaire : 217 d'où $T = 0,163 \times 217$... $= 35,4$

Nitrotoluènesulfonate de sodium $C^6H^3(CH^3)(SO^3Na)(AzO^2)$ (1.2.4).

1°	Concentration	2.00 %	Abaissement	0°,29....	$\frac{C}{P} = 0,145$
2°	—	4.00	—	0,58....	$\frac{C}{P} = 0,145$
			Moyenne de.....		$\frac{C}{P} = 0,145$

Poids moléculaire : 239 d'où $T = 0,145 \times 239$... $= 34,7$

Acide sulfobenzoïque nitré $C^6H^3(COOH)(SO^3H)(AzO^2)$ (1.2.4).

1°	Concentration	2.22 %	Abaissement	0°,355...	$\frac{C}{P} = 0,160$
2°	—	4.82	—	0,70....	$\frac{C}{P} = 0,166$
3°	—	6.79	—	0,97....	$\frac{C}{P} = 0,143$
			Moyenne de.....		$\frac{C}{P} = 0,156$

Poids moléculaire : 247 d'où $T = 0,156 \times 247 \ldots = 38,5$

Nitrosulfobenzoate de potasse $C^6H^3(COOH)(SO^3K)(AzO^2)$ (1.2.4).

Modification A (1).

1°	Concentration	1.00 %	Abaissement	0°,14....	$\frac{C}{P} = 0,14$
2°	—	1.50	—	0,21....	$\frac{C}{P} = 0,14$
3°	—	2.00	—	0,28....	$\frac{C}{P} = 0,14$
			Moyenne de.....		$\frac{C}{P} = 0,14$

Poids moléculaire : 285 d'où $T = 0,14 \times 285 \ldots = 39,90$

Nitrosulfobenzoate de potasse $C^6H^3(COOH)(SO^3K)AzO^2$ (?) (1.2.4).

Modification B.

1°	Concentration	0,90 %	Abaissement	0°,14....	$\frac{C}{P} = 0,155$
2°	—	1,35	—	0,205...	$\frac{C}{P} = 0,152$
3°	—	1.80	—	0,265...	$\frac{C}{P} = 0,147$

Les $\frac{C}{P}$ voisins de l'origine sont trop grands; ils tendent toutefois vers 0,14, le $\frac{C}{P}$ du sel isomère, à mesure que la concentration augmente.

Poids moléculaire : 285 d'où $T = 0,147 \times 285 \ldots = 41,9$

L'abaissement partiel des radicaux monovalents positifs est, d'après M. Raoult, en moyenne 16 ; celui des radicaux monovalents

(1) Je décrirai dans la suite les modifications A et B.

négatifs, 19, et celui des radicaux biatomiques, 9. En calculant avec ces nombres, on trouve :

		Calculé.	Trouvé.
$C^6H^5SO^3$.....	H....	$19+16=35$	35,8
$C^6H^4(AzO^2)SO^3$.....	H....	$19+16=35$	35,4
$C^6H^3(AzO^2)$ { SO^3... / CO^2... }	K... / H...	$9+2\times16=41$	39,9 et 41,9

Le fait que l'on trouve $T=38,5$ pour $C^6H^3(AzO^2)(COOH)(SO^3H)$ est remarquable ; il permet, en effet, de conclure que pour cet acide le groupe carboxyle est dissocié dans l'eau en ions, chose qui n'existe pas pour les acides gras.

Je donnerai à la suite quelques détails sur une partie des corps que j'ai examinés au point de vue cryoscopique, ainsi que de leurs dérivés.

Acide nitrotoluènesulfonique $C^6H^3.CH^3.SO^3H.AzO^2$ (1.2.4).

Cet acide a été préparé par la méthode que j'ai indiquée (1). Pour le purifier, je l'ai traité au noir animal et évaporé ensuite au bain-marie ; il maintient à 100° 2 molécules d'eau, même quand on le laisse pendant longtemps à cette température. Je l'ai ensuite recristallisé trois fois dans l'acide acétique cristallisable, qui est un excellent solvant du corps à chaud, mais qui le dépose presque intégralement à froid. L'acide ainsi purifié et débarrassé à 100° de toute odeur acétique est blanc ; il renferme encore 2 molécules d'eau de cristallisation ; par alcalimétrie, j'ai en effet trouvé que $0^{gr},5$ d'acide demande $0^{gr},08$ de soude ; d'où l'on trouve, comme poids moléculaire :

$$\text{P. m.} = \frac{0,5}{0,08}\times 40 \ldots\ldots 250$$

$$C^6H^3(CH^3)(SO^3H)AzO^2+2H^2O \ldots\ldots 253$$

J'ai préparé l'éther éthylique de cet acide en partant du sel argentique ; il ne me semble pas inutile de donner cette préparation, vu les difficultés qu'on rencontre quand on veut obtenir ce corps par les méthodes ordinaires.

Sel argentique $C^6H^3CH^3.SO^3Ag.AzO^2+1H^2O$.

Ce sel s'obtient en traitant l'acide libre par la quantité correspondante de nitrate d'argent ; il cristallise en longues aiguilles

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 3, p. 797.

prismatiques renfermant 1 molécule H^2O ; il perd toute son eau à 140°.

Dosage H^2O :	gr
Substance	0,916
Perte H^2O	0,051

	Calculé.	Trouvé.
$1H^2O$	5.51	5.56

Ether éthylique $C^6H^3CH^3.SO^3C^2H^5.AzO^2$.

On prépare cet éther en mettant en présence, au sein du benzène anhydre, de l'iodure d'éthyle et le sel argentique sec. On mène l'opération au réfrigérant ascendant; elle dure à peu près vingt minutes ; quand elle est terminée, la solution benzénique se clarifie. On décante ensuite, on distille le benzène et on recristallise dans l'alcool. Pour avoir un corps bien blanc, on fait bien de recristalliser dans un mélange de 1 partie d'alcool, 1 partie d'acide acétique cristallisable et 2 parties d'eau, en s'arrangeant de manière à ne dissoudre que les deux tiers de l'éther qu'on veut avoir pur. Le corps se précipite en belles paillettes nacrées. Il fond à 68-69°. Un dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Substance	0,5

	Trouvé.	Calculé.
Azote 0/0	5.48	5.71

La préparation de ce corps ne réussit pas dans les mêmes conditions au sein de l'alcool absolu ; on tombe toujours sur un produit fondant à 128°, point de fusion de l'acide anhydre.

Acide nitrosulfobenzoïque $C^6H^3COOH.SO^3H.AzO^2(1.2.4)$.

Cet acide a été préparé en premier lieu par M. Kastle (1) ; je l'ai décrit plus tard (2) sans avoir connaissance des travaux de ce savant, et je tiens à exprimer ici tous mes regrets à M. Kastle. La méthode suivie par ce chimiste pour isoler l'acide en question est très avantageuse ; il part du sel barytique acide

$$(C^6H^3COOH.AzO^2.SO^3)^2Ba,$$

obtenu par double décomposition avec le sel potassique, qu'il décompose par l'acide sulfurique ; il fait ensuite cristalliser l'acide en question d'une solution sursaturée à chaud. J'ai suivi cette méthode en ayant soin de faire recristalliser deux fois le sel bary-

(1) *Am. chem. Journ.*, t. **2**, p. 177.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **6**, p. 391.

tique dans un excès de $BaCl^2$ et de HCl. J'ai en effet remarqué que le sel barytique acide, obtenu dans les conditions susmentionnées, renferme toujours du sel potassique. Ce dernier n'étant pas décomposé par H^2SO^4, comme je l'ai démontré, on obtient un acide un peu souillé. Ayant le sel barytique pur, on le décompose par H^2SO^4, en ajoutant cet acide en quantité telle que le liquide ne précipite plus ni par H^2SO^4 ni par $BaCl^2$. En suivant, à partir de ce moment, la méthode que j'ai indiquée ou bien celle de M. Kastle, on obtient des acides fondant respectivement à 71-72° ou 120-121°. La modification fondant à 120-121° est celle qui renferme encore $2H^2O$ et correspond à celle que j'ai décrite comme fondant à 120-125°. Le point de fusion n'est d'ailleurs pas pour ce corps une constante bien fixe ; en exposant l'acide qui fond à 120-121° à l'air pendant vingt-quatre heures, il commence à fondre à 80° et est fondu à 110°, c'est-à-dire qu'il tend à se transformer en la modification à point de fusion 71-72°. J'ai mis une petite quantité de l'acide dans le vide sur H^2SO^4, en ayant soin de le pulvériser de temps en temps ; après huit jours, le produit fond à 144-146°, point de fusion de l'acide anhydre.

Pour obtenir rapidement l'acide anhydre, on fait bien de le mettre dans le vide à 125° pendant quarante-huit heures au moins ; à partir de 145°, l'acide se sublime sans se décomposer, et on peut impunément porter la température à 180° sans risques de décomposition. L'acide ainsi sublimé a des températures de fusion différentes, selon que l'on part, pour la sublimation, d'un échantillon plus ou moins anhydre. J'ai une fois obtenu un produit fondant à 145° et provenant d'un acide desséché pendant longtemps dans le vide à 125°. Généralement le corps sublimé fond de 135 à 146°. Pour m'assurer que c'était l'acide et non l'anhydride qui se sublime, j'ai prélevé une partie que j'ai neutralisée par de la soude titrée.

$0^{gr},411$ d'acide sublimé demandent..... $0^{gr},128$ NaOH
or 0,398 de $C^6H^3(COOH)(SO^3H)AzO^2$ correspondent à 0,128 NaOH
Différ. 0,016 en 0/0, 3.9.

Le corps sublimé était donc bien l'acide renfermant encore 3,9 0/0 H^2O. La propriété que possède cet acide de se sublimer sans former d'anhydride est intéressante ; on sait, en effet, avec quelle facilité les acides dicarboxylés en ortho se prêtent à l'anhydrisation. L'imide de cet acide, qui est l'analogue de l'anhydride, est connue (1). J'ai essayé de l'obtenir en chauffant le sel ammoniacal acide $C^6H^3(COOH)(SO^3AzH^4)AzO^2$.

(1) *Am. chem. Journ.*, t. 8, p. 169.

Ce sel cristallise en prismes comme le sel monopotassique ; il renferme une demi-molécule d'eau, qu'il perd à 100°.

1^{gr},081 de sel exposé pendant quarante-huit heures à l'air perdent 0^{gr},038.

	Calculé.	Trouvé.
$0,5H^2O$ 0/0.....	3.29	3.52

Ce corps ne perd pas de son poids jusqu'à 210° dans le vide ; à 220°, il se produit un commencement de sublimation très lente, même à 250°. Le sel perd de son poids ; le corps sublimé ressemble en tout à l'acide ; il fond de 130 à 145°. L'imide a un point de fusion plus élevé, qui est 206°. L'action de la chaleur et du vide n'enlèvent donc pas de l'eau.

Nitrosulfobenzoate de potasse $C^6H^3(COOH)(SO^3K)(AzO^2)$.

Je reviens sur ce sel, qui a déjà été décrit, parce qu'il peut exister sous deux modifications différentes. J'appellerai modification A celle sous laquelle on l'obtient d'habitude ; le sel cristallise en prismes renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation. C'est la modification stable à la température ordinaire. La modification B se présente sous forme de tables d'apparence rhombique ; elle renferme 2 molécules d'eau de cristallisation. La modification B pure se transforme toujours en A à la température ordinaire ; cette transformation s'opère à l'air quand on y expose pendant quelques jours les cristaux B ; elle s'opère à froid sous une couche d'eau. On voit dans ces conditions les tables se charger de pointes prismatiques qui augmentent de plus en plus. La transformation est complète et immédiate quand on dissout la modification A dans de l'eau qu'on porte au delà de 45° ; aussi ne faut-il jamais dépasser 40° pour recristalliser le sel sous sa seconde forme. Les deux modifications existent non seulement à l'état cristallisé, mais aussi à l'état anhydre : A est la forme stable jusqu'à 270° ; à partir de cette température s'effectue la transposition en B. Quand on porte A pendant deux heures à une température comprise entre 280-290°, il n'y a ni gain ni perte de poids ; mais dissout-on ensuite le sel dans l'eau en ne dépassant pas 40°, on n'obtient à froid que la forme cristalline B. Cette cristallisation est facile à obtenir, la modification B étant beaucoup plus soluble à 40° qu'à 0°.

Modification B. — On peut obtenir le sel sous sa seconde forme par trois procédés différents :

1° On chauffe la modification A pendant quelques heures à 280-

290° ; on dissout dans de l'eau à 40° et on fait cristalliser à 0°. (Il faut éviter de dépasser 290°, parce que, vers 300-310°, le sel perd du poids et donne naissance à un nouveau corps dont l'étude est encore à faire. Vers 315-320°, la molécule se détruit.)

2° On mélange intimement 1 molécule de la modification A, séchée à 140°, avec une demi-molécule de pentachlorure de phosphore ; on porte au bain d'huile à 175° ; après vingt minutes de chauffe, on verse dans une petite quantité d'eau glacée. Le produit, mou au début, se solidifie rapidement ; on décante l'eau et on fait recristalliser.

3° On fait cristalliser la modification A en présence de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure potassique ; par une seconde cristallisation, on obtient un corps pur.

La modification B répond à la formule

$$C^6H^3.COOH.SO^3K.AzO^2+2H^2O \quad \text{ou} \quad C^6H^3.COOK.SO^3H.AzO^2+2H^2O$$

Voici les chiffres obtenus par l'analyse :

Dosage de l'eau sur le sel exposé à l'air pendant douze heures :
0gr,533 perdent 0gr,066 H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
$2H^2O$ 0/0.....	11.21	11.32

Dosage de la potasse :
0gr,200 de sel sec donnent 0gr,061 de sulfate de potasse.

	Calculé.	Trouvé.
K^2SO^4 0/0.....	30.52	30.50

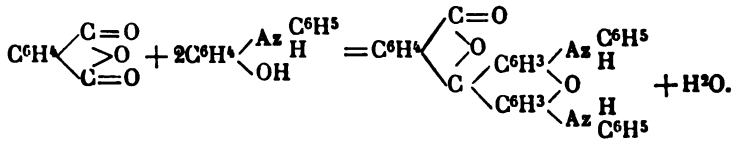
On a vu qu'au point de vue cryoscopique les deux modifications présentent des différences ; les $\frac{C}{P}$ voisins de l'origine, sont pour B plus grands que pour A ; ils ont d'ailleurs la tendance à se confondre avec ceux de A pour des concentrations plus fortes. On essayera de trouver d'autres différences dans les propriétés physiques des deux modifications avant de se prononcer sur la constitution possible de ces deux corps.

(Travail fait à l'Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy, laboratoire de M. Haller).

N° 107. — Anisolines, nouvelles matières colorantes. Leur constitution ; par M. P. MONNET.

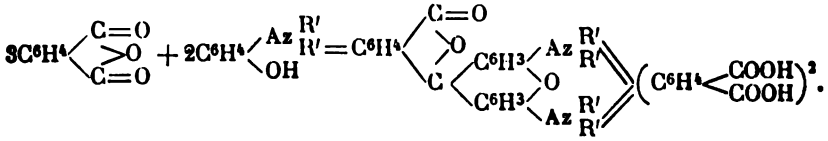
En 1882 (dépôt du 22 mars 1882, chambre des prud'hommes de Lyon), nous avions déjà obtenu la première phtaléine dérivée d'un

amidophénol substitué en faisant réagir l'anhydride phtalique sur la méta-oxydiphénylamine.



Anhydride phtalique. Méta-oxy-diphénylamine. Phtaléine diphénylée.

C'est une matière colorante violette, soluble dans l'alcool et qui est restée sans application industrielle. Il en est de même du dérivé sulfoné soluble dans l'eau. Depuis, il a été découvert de nouvelles phtaléines de même constitution, dérivées des méta-amidophénols dialcoylés et des amidocrésols dialcoylés, auxquelles on a donné le nom de rhodamines; elles ont pour formule générale au moment de leur formation :



Anhydride phtalique. Di-alcoyl-méta-amidophénol. Phtalate de rhodamine.

A l'examen de cette formule, on voit que ces phtaléines se trouvent à l'état de phtalates au moment de leur production et renferment un anhydride interne formé aux dépens des deux groupes phénoliques. Depuis les travaux de M. A. Bœyer (1), on admet que la fluorescéine, sous l'influence d'une solution aqueuse alcaline, fixe une molécule d'eau sur l'oxygène de l'anhydride interne pour régénérer les hydroxyles phénoliques.

Ces deux nouveaux hydroxyles, comme les deux existant déjà dans la fluorescéine, échangent leur hydrogène contre le métal de la solution alcaline.

Le mode de formation des anisolines vient apporter une preuve de plus à cette interprétation de la constitution des phtaléines.

En effet, les anisolines résultent du remplacement du métal phénolique des rhodamines par un radical alcoolique quelconque simple: méthyle, éthyle, amyle, ou substitué, comme le benzyle, etc.

(1) Les combinaisons des acides phtaliques et des phénols (*Liebig's Annalen*, 1876, p. 183).

Par l'action de l'anhydride phlalique sur les méta-amidophénols anisolés on n'obtient pas les anisolines correspondantes ; il ne peut en être autrement, puisque dans ces réactions il se forme un anhydride stable aux dépens des hydroxyles phénoliques.

Or, la formation des anisolines exigeant la destruction de cet anhydride, celles-ci ne peuvent se produire simultanément avec lui.

Mais il n'en est plus de même si, après la réaction donnant naissance à la rhodamine, on transforme cette dernière en sel de potassium. Dans ce cas, les deux molécules de métal seront remplaçables par deux radicaux alcooliques.

Comme exemple de transformation d'une rhodamine en anisoline, nous prendrons le dérivé du diéthyl-méta-amidophénol comme étant l'un des plus faciles à se procurer.

La préparation du sel de potassium se fait en dissolvant à l'ébullition 100 grammes de chlorhydrate de rhodamine dans 500 grammes d'eau ; cette dissolution bouillante est versée dans une autre également bouillante de 50 grammes de potasse caustique dissoute dans 200 grammes d'eau.

Le sel potassique se précipite immédiatement à l'état cristallin, moins soluble à chaud qu'à froid ; il est filtré rapidement. Séché à 100°, il est anhydre et se présente sous forme d'une poudre rouge; séché à basse température, il contient 2 molécules d'eau et se présente sous forme de jolis cristaux d'un vert métallique.

La transformation en anisoline se fait de la manière suivante : 10 grammes de sel potassique séché à 100° sont dissous dans 30 grammes d'alcool concentré ; le tout est introduit dans un tube de verre refroidi convenablement pour pouvoir y introduire, avant de le fermer à la lampe, 5 grammes de chlorure d'éthyle pur.

Le chlorure d'éthyle peut être remplacé par la quantité équivalente de bromure ou d'iodure.

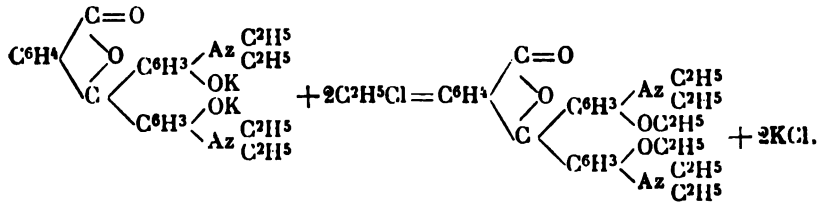
Le tube est chauffé 4 heures à la température de 120° centigrades.

Le produit de la réaction est versé dans environ 300 grammes d'eau, maintenue à l'ébullition pendant un quart d'heure pour chasser l'alcool et le chlorure d'éthyle en excès, puis, traité par 5 grammes d'acide chlorhydrique concentré. La solution de chlorhydrate d'anisoline est filtrée et précipitée par le sel marin en quantité suffisante. Par refroidissement le chlorhydrate d'anisoline se dépose au fond de la capsule à l'état sirupeux. Après élimination des eaux salées, il est desséché au bain-marie et pulvérisé ; il se présente sous la forme d'une poudre verdâtre, d'aspect métallique, très soluble à froid et davantage à chaud.

Si l'on avait employé le bromure ou l'iodure d'éthyle, au moment du traitement à l'acide chlorhydrique, les acides bromhydrique ou iodhydrique, mis en liberté de leur sel de potassium, donneraient les sels d'anisoline correspondants, peu solubles.

L'iodhydrate est une poudre cristalline peu soluble à chaud et presque insoluble à froid; le bromhydrate est en cristaux verts solubles déjà à froid et beaucoup plus à chaud.

L'anisoline se forme suivant l'équation suivante :



Sel potassique de rhodamine. Chlorure d'éthyle. Anisoline. Chlorure de potassiu

La réaction est très nette ; l'état basique de l'anisoline et la formation en quantité théorique du chlorure de potassium indiquent clairement que le radical C^2H^5 s'est bien substitué au métal phénolique; par conséquent, si les phtaléines sont à l'état d'anhydrides au moment de leur formation, elles peuvent, par l'action de l'eau alcaline, régénérer leurs groupes phénoliques primitifs.

Les anisolines benzylées se produisent dans les mêmes conditions que celles méthylées ou éthylées, avec cette différence que la réaction doit être faite à 140°; elles donnent très facilement des dérivés sulfonés; celui de la diéthyl-méta-amidophénolphtaléine benzylée s'obtient ainsi:

Cette phtaléine, à l'état de base, est traitée à froid, dans un ballon, par 2 parties d'acide sulfurique ordinaire ; la dissolution étant complète, on introduit peu à peu 4 parties d'acide sulfurique à 20 0/0 d'anhydride; la température est ensuite progressivement élevée jusqu'à ce qu'une goutte du mélange se dissolve entièrement dans une solution étendue de soude caustique, ce qui a lieu vers 50° environ; il ne faut, dans tous les cas, pas dépasser 80°.

Quand le contenu du ballon est complètement refroidi, il est versé sur un excès de glace, traité à la chaux pour éliminer l'acide sulfurique libre. Le sulfate de chaux séparé par le filtre est lavé plusieurs fois, les solutions sont évaporées à un volume réduit, filtrées à chaud, traitées par le carbonate de soude ou de potasse

suivant le sel que l'on veut obtenir, et évaporées à siccité, après séparation préalable, par filtration, du carbonate de calcium.

Le sel de soude se présente sous la forme d'une poudre de teinte rose clair.

D'une manière générale, les anisolines donnent en teinture des nuances plus violettes que celles des rhodamines dont elles dérivent.

Elles colorent indifféremment toutes les fibres textiles en rouge violacé magnifique, et spécialement le coton, sans emploi de mordants.

La résistance des anisolines à la lumière est bien supérieure à celle de la plupart des couleurs dérivées de l'aniline.

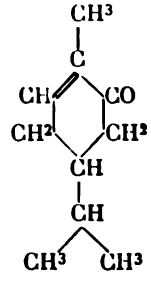
N° 108. — Sur la constitution chimique du camphre et de l'essence de térébenthine ainsi que de leurs principaux dérivés; par M. L. BOUVEAULT.

On sait depuis longtemps quels rapports étroits existent entre les différents terpènes et les corps de la série du camphre. On obtient le même cymène en traitant le térébenthène par l'acide sulfurique, ou le camphre par l'acide phosphorique anhydre. On prépare le même camphène en décomposant le chlorhydrate de térébenthène ou l'éther chlorhydrique du bornéol; de plus M. Riban, en oxydant ce camphène par le mélange chromique, a pu reproduire le camphre.

Les relations de ces divers composés avec le cymène et leur composition ont conduit les chimistes à les rattacher à la série hydro-aromatique; les terpènes furent considérés comme des dihydrocymènes, le camphre comme une acétone du tétrahydrocymène.

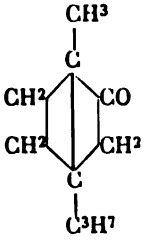
Presque tout le monde est d'accord pour admettre dans le camphre le groupement $\begin{matrix}-CH^2\\ |\\ -CO\end{matrix}$ et pour écrire sa formule $C^8H^{14}\begin{matrix}CO\\ |\\ CH^2\end{matrix}$; mais les hypothèses les plus variées ont été faites pour expliquer la structure interne du résidu $C^8H^{14}<$.

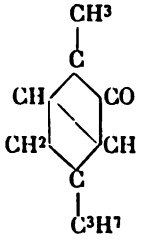
La formule de Kékulé



est une de celles qui ont été le mieux accueillies. Cette formule fait du camphre un composé divalent ; or l'expérience nous apprend que le camphre est un composé saturé ; de même tous les terpènes devraient être des composés tétravalents ; les uns le sont, en effet, comme le terpilène ; mais d'autres, comme le camphène et le térébène, sont seulement divalents ; le térébenthène est, suivant les circonstances, di- ou tétravalent.

Les formules ordinaires avec leurs doubles liaisons ne permettant pas d'expliquer tous ces faits d'expérience, on imagina d'admettre dans ces molécules l'existence de liaisons plus solides, par exemple des liaisons entre deux atomes de carbone placés en para. Cette idée conduisit aux deux formules suivantes :

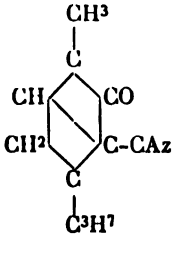




La première formule, qui a été proposée par M. Bredt, a eu beaucoup de succès en Allemagne ; elle a trouvé un appui dans les expériences récentes de M. Brühl sur les dispersions moléculaires, qui ont conduit ce savant à affirmer que la molécule de camphre ne devait pas contenir de double liaison.

Cette formule de M. Bredt rend assez bien compte des réactions du camphre, et en particulier de sa conduite à l'oxydation ; mais les formules qu'on en déduit pour les terpènes sont impuissantes à expliquer les isoméries si nombreuses chez ces hydrocarbures.

Quant à la seconde formule, elle conduit à exprimer la constitution du cyanocamphre par le schéma

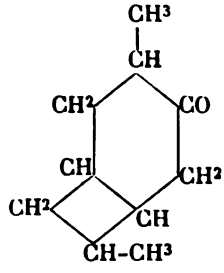


totalement incapable de rendre compte des propriétés acides de ce corps, mises en évidence par M. Haller.

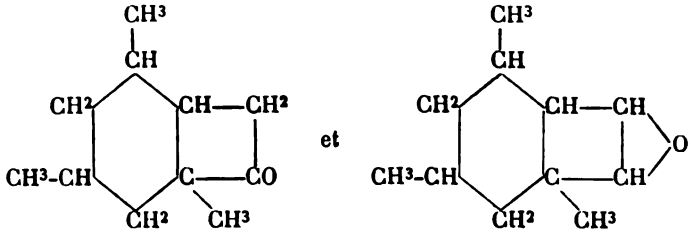
L'insuffisance de ces diverses formules de constitution a conduit certains savants à se demander si le groupement isopropyle du cymène et du carvacrol existait réellement dans le camphre, ou bien s'il ne prenait pas naissance par l'action de certains réactifs.

Cette idée, que j'avais déjà entendu émettre à M. Maquenne, se trouve développée dans un récent mémoire de M. Norman Collie (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 1108).

Ce savant admet que le carbone du groupe isopropyle est employé dans la molécule de camphre à faire un noyau tétraméthylénique soudé à un noyau hexaméthylénique, comme le sont les deux noyaux benzéniques de la naphtaline. Il représente donc le camphre par la formule



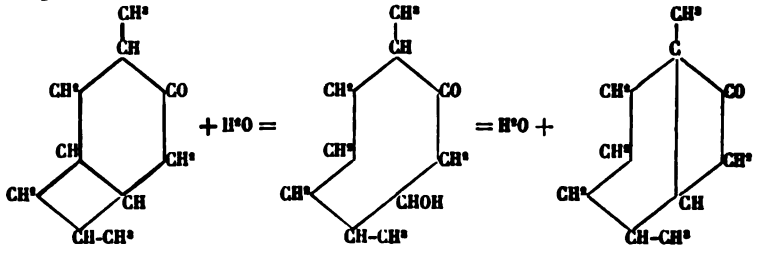
Ce n'était pas la première fois qu'on représentait la molécule du camphre à l'aide de deux noyaux ainsi combinés ; M. Armstrong a, il y a déjà longtemps, proposé deux formules du même genre (*D. ch. G.*, t. **11**, p. 1698, et t. **16**, p. 2255 b.) :



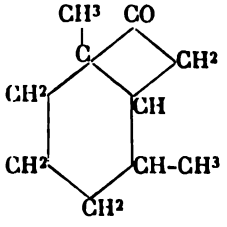
Ces formules de M. Armstrong ont été abandonnées depuis que l'on sait avec certitude que le cymène est, non pas un méthylpropyle-, mais un méthylisopropylbenzène.

Quant à la formule de M. Collie, elle ne permet d'expliquer l'oxydation du camphre en acide camphorique qu'en passant par

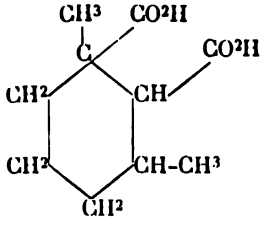
un certain nombre d'intermédiaires qui ne satisfont pas du tout l'esprit.



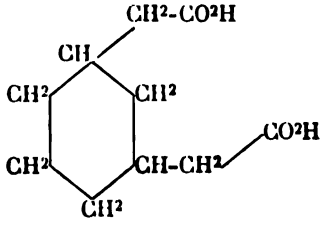
Or, cette formule est équivalente à



C'est ce composé qui fournirait l'acide camphorique



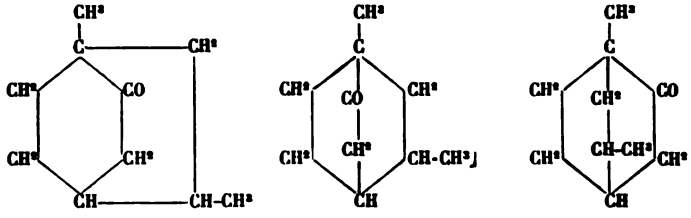
M. Collie admet la présence d'un noyau latéral fixé en ortho ; avant lui, M. Oddo avait proposé un noyau latéral fixé en méta, qui le conduisait à donner à l'acide camphorique la formule



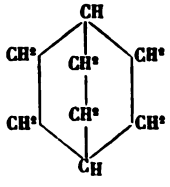
Cette formule rend assez bien compte des rapports de cet acide

et de l'hexahydrométaxylène; mais elle fait complètement disparaître le groupement isopropyle du camphre.

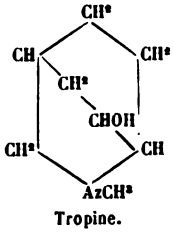
Au lieu de réunir directement, comme le fait M. Bredt, 2 atomes de carbone placés en para, nous pouvons imaginer que cette liaison se fait par l'intermédiaire d'une chaîne carbonée fournie par le groupe isopropyle, ce qui nous conduit à proposer pour le camphre une formule nouvelle, qu'on peut envisager sous les trois aspects :



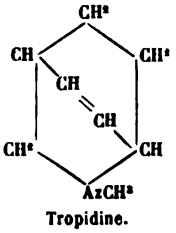
Cette formule fait dériver le camphre d'un double noyau hexaméthylénique



dont la forme peut surprendre à première vue, mais qui cependant n'est pas sans analogue. Dans un travail très remarquable (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **8**, p. 165), M. Merling a fait voir que toutes les réactions de la tropine pouvaient aisément s'expliquer en admettant pour cette base et son anhydride, la tropidine, les deux schémas



Tropine.



Tropidine.

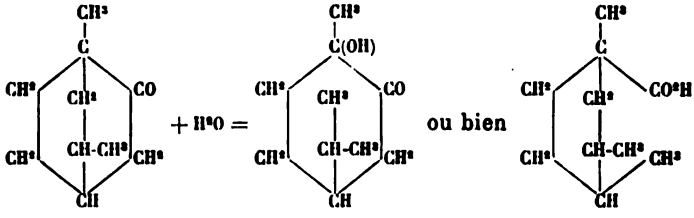
On comprend avec cette formule comment la tropine, qui possède la composition d'une tétrahydropyridine, se trouve être une base saturée ; elle explique également les infructueuses tentatives de M. Ladenburg pour arriver à sa synthèse.

L'oxydation rompt la chaîne hexaméthylénique et transforme la

tropine en acide tropinique ou méthylpipéridinedicarbonique ; au contraire, la décomposition des iodoalcoylates brise la chaîne azotée en donnant comme produit final le tropilène, qui n'est autre que l'aldéhyde tétrahydrobenzylique.

De quelque manière que l'oxydation coupe la chaîne du camphre, étant donnée la formule que nous proposons, on obtiendra toujours des composés hexaméthyléniques.

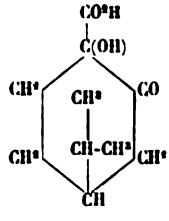
L'acide campholique prend naissance par fixation de 1 molécule d'eau sur 1 molécule de camphre ; on peut se figurer cette fixation d'eau de deux manières différentes. On peut avoir



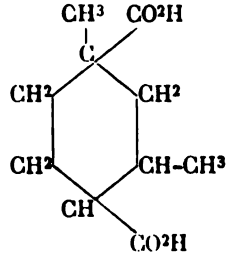
Acide campholique.

La première formule est celle qui a été proposée par M. Friedel pour l'acide campholique ; la seconde fait de ce composé un *acide hexahydropseudocumènecarbonique*.

La première formule conduit à représenter l'acide camphorique par le schéma dû à M. Friedel



La seconde conduit à une formule toute différente

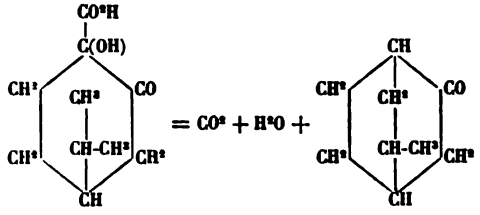


qui en fait l'*acide diméthylhexahydrotéréphtalique*.

Chacune de ces deux formules de l'acide camphorique a ses avantages et ses inconvénients. La première rend compte des phénomènes intéressants d'isomérie des éthers camphoriques observés par M. Friedel ; la seconde montre bien comment l'acide camphorique peut se transformer en acide carbonique et hexahydrométaxylène ; elle explique également comment le nitrocamphre et le camphre monochloré fournissent à l'oxydation de l'acide camphorique.

Nous allons suivre les transformations successives du camphre par oxydation, en admettant d'abord la première formule de l'acide campholique et ensuite la seconde.

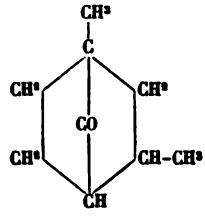
La phorone se fait avec l'acide camphorique par départ d'eau et d'acide carbonique ; on sait, d'après des expériences récentes, que ce composé est saturé et ne fixe pas le brome, et qu'il donne à l'oxydation de l'acide α-méthylglutarique



Phorone.

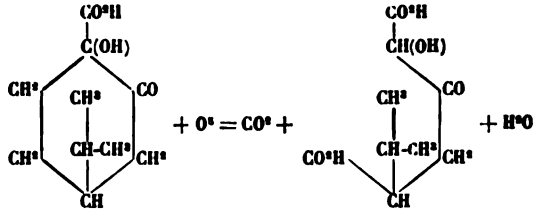
Cette formule fait de la phorone l'homologue immédiatement inférieur du camphre ; on la vérifierait si le traitement par l'anhydride phosphorique la transformait en isopropylbenzine. Cette formule s'accorde bien aussi avec les résultats de l'oxydation de la phorone.

La seconde formule fait de la phorone le composé



L'oxydation de l'acide camphorique par l'acide nitrique conduit

à un acide tribasique, l'acide camphoronique



$$CH^3\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H.$$
$$CH^3\diagup\!\!\diagdown \quad\quad CO^2H$$

Cet acide lui-même subit une transformation plus profonde et passe à l'état d'acide dinitrohexylique

$$CH^3\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CO^2H + 2AzO^3H + 2O$$
$$CH^3\diagup\!\!\diagdown \quad\quad CO^2H$$

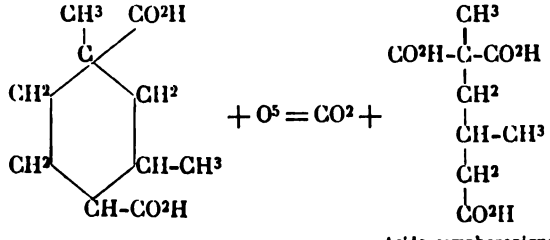
$$= CO^2 + CO^2H\text{-}CO^2H + CH^3\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}C(AzO^2)^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + 2H^2O.$$
$$CH^3\diagup\!\!\diagdown$$

Cet acide dinitrohexylique, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, est transformé en chlorhydrate d'hydroxylamine et acide

$$CH^3\diagdown\!\!\diagup CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$
$$CH^3\diagup\!\!\diagdown$$

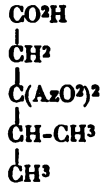
qui perd CO^2 en se transformant en méthylisopropylcétone. C'est, en effet, cette acétone qui est le produit ultime de la réaction.

On peut s'expliquer aussi bien toutes ces transformations avec la formule II de l'acide camphorique



Acide camphoronique.

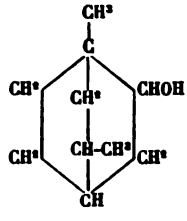
L'oxydation et la nitration simultanée forment de l'acide dinitrohexylique



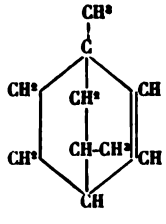
de même constitution que celui obtenu au moyen de la formule I.

On voit que l'oxydation ne nous indique pas en quel lieu se fait la rupture du noyau du camphre ; il faudra, pour le savoir, déterminer directement la constitution de l'acide camphoronique. Les deux séries de formules que nous avons déduites de celle du camphre expliquent l'une et l'autre les faits connus d'une manière assez satisfaisante ; je pense qu'il serait prématuré de choisir entre les deux.

Si le bornéol est représenté par le schéma

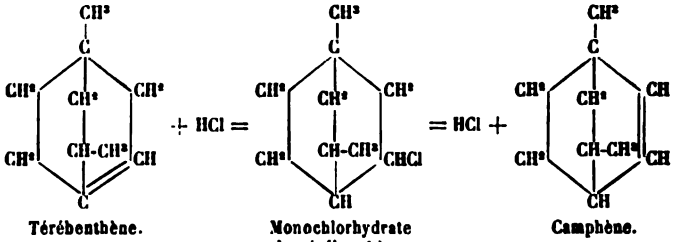


il s'ensuit pour le camphène du camphre



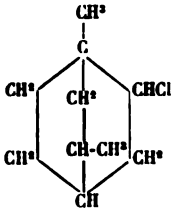
Or, ce camphène du camphre est identique à celui du chlorhydrate de térébenthène. On peut se rendre compte de l'isomérie du térébenthène et du camphène et de la production du second de ces

corps, au moyen du chlorhydrate du premier, au moyen des deux équations

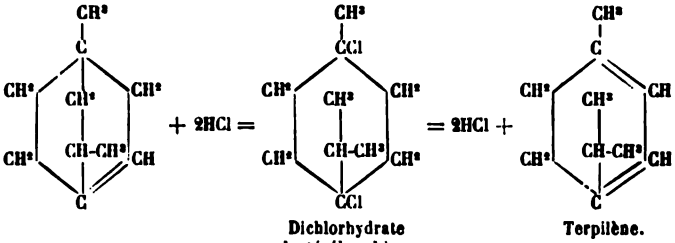


Térébenthène. Monochlorhydrate de térébenthène. Camphène.

Le chlorhydrate de camphène est identique à l'éther chlorhydrique du bornéol

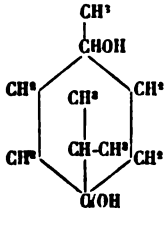


On sait que le térébenthène donne également un dichlorhydrate qui ne peut pas se faire par l'action de l'acide chlorhydrique sur le monochlorhydrate, ce qui indique que le chlore n'y est pas placé de la même manière. Cette réaction peut être expliquée par le schéma



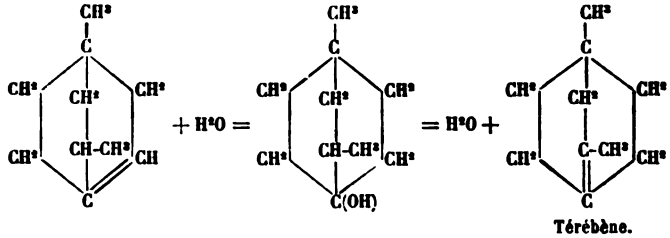
Dichlorhydrate de térébenthène. Terpilène.

Le dichlorhydrate de térébenthène, identique au dichlorhydrate de terpilène, est l'éther dichlorhydrique de la terpine, qui a par conséquent pour constitution



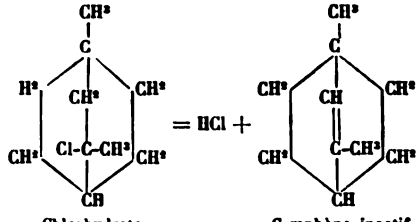
J'arrive par un chemin tout différent à la même formule de la terpine qui a été proposée par M. Wallach. Ces divers schémas font bien comprendre pourquoi le pouvoir rotatoire du térébenthène et du camphène a disparu chez le terpilène et la terpine.

L'acide sulfurique transforme le térébenthène en un mélange de cymène et de térébène, carbure inactif. On peut s'expliquer la formation de ce dernier par une hydratation et une déshydratation successives :



Térébène.

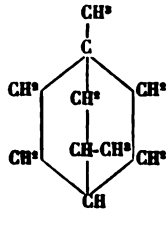
Ce térébène donne un chlorhydrate facilement décomposable en acide chlorhydrique et en un mélange de térébène et d'un camphène inactif. Il se pourrait que la réaction se fît ainsi :



Chlorhydrate de térébène.

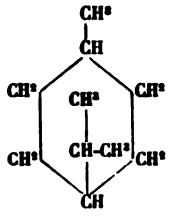
Camphène inactif.

Ces formules expliquent également pourquoi les monochlorhydrates de térébenthène, camphène actif et inactif et sans doute aussi térébène, traités par le sodium, donnent tous le même dihydrure, carbure saturé et très stable



tandis que le dichlorhydrate de térébenthène ou de terpilène est

transformé en dérivé tétrahydrogéné, l'hexahydrocymène



obtenu, il y a déjà longtemps, par M. Berthelot.

N° 109. — Action du permanganate de potassium sur les acides organiques. Obtention de nouveaux sels manganiques ; par MM. Aug. LUMIÈRE et Alph. SEYEWETZ.

On sait que le permanganate de potassium en solution, chauffé vers 60° en présence de l'acide sulfurique, réagit sur l'acide oxalique et en brûle totalement les éléments, en même temps qu'il se transforme en sulfate manganeux, d'après l'équation :

$$2KMnO^4 + 5(C^2O^4H^2) + 3SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 10CO^2 + 8H^2O.$$

Cette réaction est même utilisée dans l'analyse volumétrique pour titrer les solutions de permanganate.

Nous avons essayé de mettre en présence, à froid, le permanganate et l'acide oxalique, sans faire intervenir l'acide sulfurique. Dans ces conditions, l'oxydation a lieu, après un temps très court (1 à 2 minutes), en opérant avec des cristaux de permanganate ou une solution concentrée de ce corps, et après un temps d'autant plus long que les liqueurs sont plus étendues ; il se produit, surtout en liqueurs concentrées, un dégagement tumultueux d'acide carbonique et une très notable élévation de température. Dans le cas où l'acide oxalique est en excès et si l'on a refroidi la solution de façon que sa température ne s'élève pas au-dessus de 30 à 40°, on obtient finalement une liqueur brun-rougeâtre possédant tous les caractères des sels manganiques.

Quand on chauffe cette solution, elle se décolore déjà vers 60°, et il se dépose un précipité cristallin blanc, que nous avons reconnu être de l'oxalate manganeux. Outre les phénomènes de réduction que détermine la chaleur, nous citerons aussi l'influence de la lumière qui, par un phénomène analogue à celui qui se produit pour les sels ferriques, décolore lentement la solution, en même temps qu'il se dépose de l'oxalate manganeux.

L'un de nous a montré qu'en enduisant de cette solution brune

un papier gélatiné ou albuminé, et en séchant celui-ci dans l'obscurité, on obtenait, dans certaines conditions, un papier suffisamment sensible pour être utilisé avec avantage en photographie (1). Cette solution brune est un oxydant des plus énergiques ; elle réagit sur la plupart des amines pour donner des matières colorantes, en général identiques à celles que fournit le bichromate de potassium et l'acide sulfurique.

Ces réactions sont surtout manifestes dans le cas où, ayant séché dans l'obscurité un papier gélatiné imprégné de la solution, on plonge celui-ci dans la solution d'un sel d'amine quelconque : on voit alors se former des couleurs intenses différant avec la nature de l'amine employée. Aucune trace de coloration ne se produit si le papier a été préalablement réduit par exposition à la lumière.

Ces propriétés ont été utilisées par l'un de nous et M. L. Lumière, pour instituer un nouveau procédé photographique des plus curieux.

Les sels manganiques à acides minéraux décrits jusqu'ici, capables de subsister en solution aqueuse (fluorure, phosphate) possèdent les mêmes propriétés.

Les colorations les plus caractéristiques produites avec les amines aromatiques sont :

Aniline	coloration	verte.
Paratoluidine	—	rouge.
Orthotoluidine	—	verte.
Paraxylidine	—	rouge-violacé.
Xylidine impure du commerce	—	jaune-brun.
α-*Naphtylamine*	—	rouge sale.
β-*Naphtylamine*	—	noire.
Paramidophénol (chlorhydrate)	—	brune.

Si, au lieu d'ajouter un excès d'acide oxalique dans le permanganate, on ajoute goutte à goutte la solution de cet acide en s'arrêtant au moment où le permanganate a été totalement décoloré, on voit peu à peu se former dans la masse un précipité brun foncé nageant dans une liqueur incolore. Dès que la décoloration du permanganate est totale, si l'on continue à ajouter l'acide oxalique, le précipité se dissout peu à peu, avec dégagement d'acide carbonique, en donnant naissance à la solution brune dont nous avons cité les propriétés plus haut.

(1) A. et L. Lumière, *Bulletin de la Société française de photographie*, 1892.

On peut produire la série des phénomènes inverses, savoir :

1° *Formation de la liqueur brune ;* 2° *précipitation du corps brun jusqu'à la décoloration totale de la liqueur*, en ajoutant goutte à goutte la solution du permanganate dans celle d'acide oxalique.

Cette substance brune, soluble en brun-rouge dans l'acide oxalique avec dégagement d'acide carbonique, qui se produit dans ces réactions, a été soumise à l'analyse, après avoir été longuement lavée par décantation, à l'eau chaude, puis recueillie et séché à 100°. Ce n'est autre que l'oxyde de manganèse étudié par Smith (1) qui prend naissance d'une façon générale par l'action du permanganate de potassium sur les matières organiques et dont la composition paraît varier, d'après cet auteur, suivant que l'oxydation a lieu en liqueur neutre, alcaline ou acide. Les résultats que nous avons trouvés diffèrent sensiblement avec ceux de Smith, quant à la teneur en manganèse, mais nous avons reconnu, comme lui et divers auteurs, que c'était du bioxyde de manganèse.

Nous avons dosé le manganèse à l'état de sulfure pesé, après chauffage avec du soufre, dans un courant d'hydrogène. L'oxyde avait été préalablement dissous dans l'acide chlorhydrique concentré ; la solution portée à l'ébullition pour réduire le chlorure manganique afin d'éviter qu'il ne précipite l'eau et chasser le chlore, était étendue d'eau, puis précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque. Voici les résultats obtenus :

I.	II.	Calculé pour $(MnO^2)^3H^2O$.
56.6 %	56.8 %	57.2 %

Nous avons dosé dans cet oxyde la quantité d'oxygène qu'il renfermait en plus de MnO. Pour cela, nous en avons mis un poids déterminé en suspension dans de l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique, et nous avons ajouté un excès d'acide oxalique, puis porté la liqueur vers 60°.

L'oxyde, ainsi que le signale M. Raulin pour un composé analogue du manganèse (2), brûle la matière organique et passe à l'état de protoxyde, qui se dissout dans l'acide sulfurique, en formant du sulfate de protoxyde. En dosant l'excès d'acide oxalique par une solution titrée de permanganate, nous en avons déduit la quantité d'oxygène que cet oxyde renferme en plus de MnO.

(1) J. H. Smith, *Moniteur scientifique*, 1887, p. 1160.

(2) J. Raulin, Dosage de l'humus et de la potasse dans les terres (*Annales de la science agronomique*.

Nous avons, dans ces essais, trouvé un nombre se rapprochant beaucoup de MnO^2. Le dosage de l'eau par calcination au rouge nous a conduits également à la formule ci-dessus citée.

Cet oxyde, après avoir été purifié et séché à 100°, se redissout facilement dans l'acide oxalique avec dégagement d'acide carbonique, en donnant une solution brune identique à celle obtenue dans l'action directe de l'acide oxalique sur le permanganate.

Non seulement l'acide oxalique, mais aussi les acides tartrique, citrique, lactique, succinique, etc... le dissolvent en donnant des solutions dont la couleur varie du brun au rouge et possédant des propriétés analogues à celles obtenues avec l'acide oxalique.

Cet oxyde est beaucoup plus facilement soluble dans les acides organiques cités que le sesquioxyde ou le bioxyde de manganèse précipités, préparés par les procédés ordinaires. Les solutions obtenues avec ces oxydes prennent peu d'intensité, car elles se réduisent beaucoup plus rapidement que celles préparées avec l'autre oxyde.

L'acide acétique et ses homologues n'attaquent pas à froid cet oxyde; à chaud l'attaque a bien lieu, mais le sel manganique qui se forme est aussitôt réduit, de sorte que la liqueur ne se colore pas.

Les acides minéraux se comportent avec cet oxyde comme avec le bioxyde précipité; pourtant, les acides fluorhydrique et sulfurique concentrés le dissolvent plus facilement. Bouilli très longtemps avec l'eau, il perd la propriété d'être soluble dans les acides organiques. Il en est de même après calcination au rouge.

Nous avons remarqué, dans le lavage de cet oxyde pur, un fait analogue à celui constaté par M. Gorgeu à l'égard d'un bioxyde de manganèse hydraté, une sorte de dissolution de cet oxyde dans l'eau, à laquelle il communique une teinte brune, qui disparaît, en même temps que l'oxyde se dépose, par addition d'une petite quantité d'un acide minéral ou d'un alcali.

Non seulement l'acide oxalique, mais un grand nombre d'acides organiques, facilement oxydables, à fonction simple ou mixte, réagissent sur le permanganate à la façon de l'acide oxalique et donnent des solutions brunes ayant les caractères des sels manganiques et fournissant des réactions identiques à celles que l'on obtient avec les solutions préparées en dissolvant l'oxyde pur, sec ou récemment précipité, dans ces divers acides. Parmi ceux qui donnent le plus facilement ces solutions on peut citer :

Les acides tartrique, citrique, lactique, succinique, benzoïque, salicylique. Dans le cas des acides tartrique et citrique, si on ajoute

peu à peu le permanganate dans l'acide, au lieu de verser goutte à goutte l'acide dans le permanganate, en ajoutant un excès de ce dernier, il ne se forme plus, comme pour l'acide oxalique, un précipité d'oxyde, mais la solution se décolore peu à peu, en même temps qu'il se dépose des cristaux incolores peu solubles dans l'eau.

On peut facilement expliquer cette anomalie, en remarquant que les acides tartrique et citrique sont plus réducteurs que l'acide oxalique. Dans ces expériences, le sel manganique formé se trouvant en présence d'un excès d'acide est rapidement réduit, et ce qui tend à faciliter cette réduction, c'est la faible solubilité du citrate et du tartrate manganeux qui se déposent sous forme de cristaux blancs, à mesure qu'ils se produisent.

Nous avons enfin constaté que, d'une façon générale, les oxydes de manganèse qui prennent naissance dans l'oxydation d'une matière organique quelconque par le permanganate, sont solubles dans les acides organiques ci-dessus cités, et fournissent des solutions manganiques ayant des propriétés identiques à celles obtenues par oxydation de ces acides. Nous avons analysé plusieurs de ces oxydes : par exemple, ceux obtenus avec les acides oxalique, tartrique, lactique, salicylique, ainsi que celui obtenu par oxydation d'une matière organique quelconque (on avait choisi la phénylhydrazine). Dans tous les cas, nous avons trouvé une teneur en manganèse répondant à $2(MnO^2)H^2O$ et les mêmes propriétés, donc tous ces oxydes paraissent identiques.

En résumé, nous avons vu que, sans la présence d'acide sulfurique, le permanganate de potassium réagit à froid sur un grand nombre d'acides organiques facilement oxydables, pour donner naissance à un bioxyde de manganèse hydraté, soluble dans un excès d'acide en donnant des solutions de sels manganiques à acide organique, non encore étudiés. Nous nous proposons de décrire, dans une prochaine communication, la composition d'un certain nombre d'entre eux, bien que leur analyse présente de sérieuses difficultés à cause de leur facile réductibilité.

On peut représenter, par les équations suivantes, pour l'acide oxalique par exemple, le mécanisme de ces réactions :

1° Formation du bioxyde de manganèse :

$$2KMnO^4 + 3(C^2O^4H^2) = 2(MnO^2)H^2O + 2CO^3K^2 + 3H^2O + 4CO^2.$$

2° Redissolution de l'oxyde de manganèse dans l'excès d'acide oxalique ou un autre acide organique

$$2MnO^2 + 4(C^2O^4H^2) = (C^2O^4)^3Mn^2 + 2CO^2 + 4H^2O.$$

N° 110. — Sur les dérivés chlorés des isobutylamines ; par M. A. BERG.

J'ai fait connaître, il y a quelque temps, les dérivés chlorés des amylamines (1), que j'avais obtenus par l'action des hypochlorites sur les chlorhydrates de ces bases. En opérant de même avec les chlorhydrates des isobutylamines, j'en ai préparé les dérivés correspondants : monochlorisobutylamine, dichlorisobutylamine, chlorodiisobutylamine.

Monochlorisobutylamine $Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\Cl\end{cases}$. — Le chorhydrate d'isobutylamine en solution aqueuse est additionné d'une solution neutre d'hypochlorite de sodium concentré, de façon à faire agir une molécule de ce sel sur une molécule de chlorhydrate.

$$Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\H\end{cases}.HCl + ClONa = NaCl + H^2O + Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\Cl\end{cases}.$$

Le liquide se trouble et une couche insoluble vient surnager. On la décante, on la lave à plusieurs reprises et on la sèche sur sulfate de sodium anhydre. Le rendement est théorique.

C'est un liquide huileux, sensiblement incolore, d'une odeur et d'une saveur extrêmement piquantes. Il est plus léger que l'eau : sa densité à 0° est 0,986.

Il est peu stable et se prend en une masse demi-solide au bout de quelques heures. Il est néanmoins plus stable que le dérivé amylique correspondant, car on peut le porter à l'ébullition sans que la décomposition soit immédiate.

Le chlore peut y être facilement dosé en employant la méthode qui m'a servi pour les composés amyliques correspondants. La substance pesée dans un petit tube est traitée par une solution d'éthylate de sodium ou de soude alcoolique. On abandonne pendant quelques heures, on porte à l'ébullition, puis, après addition d'eau et acidification par l'acide azotique, on précipite par le nitrate d'argent le chlorure de sodium formé. On trouve ainsi Cl = 33,33 0/0, la théorie exigeant 33,02.

Un courant d'acide chlorhydrique, dirigé dans une solution éthérée de ce corps, donne naissance à un dégagement de chlore

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **3**, p. 685.

et au dépôt d'une substance solide, qui est du chlorhydrate d'isobutylamine :

$$Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\Cl\end{cases} + 2ClH = Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\H\end{cases}.HCl + Cl^2.$$

Cette réaction, qui paraît être générale pour tous les dérivés chlorés d'ammoniaques composées et qui se produit aussi pour le chlorure d'azote, est le seul exemple d'un remplacement de chlore par l'hydrogène, effectué par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique. Elle indique bien la parenté qui existe entre les dérivés chlorés d'ammoniaques et le chlorure d'azote, et établit que dans ces corps le chlore est directement lié à l'azote.

L'acide sulfurique à 25 0/0 décompose la chlorisobutylamine en isobutylamine et dérivé dichloré de cette base :

$$2Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\Cl\end{cases} = Az\begin{cases}C^4H^9\\Cl\\Cl\end{cases} + Az\begin{cases}C^4H^9\\H\\H\end{cases}.$$

Cette dernière base reste unie à l'acide.

Dichlorisobutylamine $Az\begin{cases}C^4H^9\\Cl\\Cl\end{cases}$. — Ce corps prend naissance par l'action des acides sur le dérivé monochloré précédent, et par l'addition d'hypochlorite de sodium à une solution acide de chlorhydrate d'isobutylamine. On la prépare plus commodément par le procédé de Tcherniac en distillant le chlorhydrate d'isobutylamine avec 10 fois son poids de chlorure de chaux réduit en bouillie. La dichlorisobutylamine passe dans les premières portions de liquide distillées, mélangée de dérivé monochloré qui lui donne de l'instabilité. Le rendement est d'environ le poids de chlorhydrate employé.

On sépare le liquide jaune plus lourd que l'eau, on le lave à l'hyposulfite de soude faible pour enlever le chlore libre, puis à l'acide sulfurique, d'abord à 25 0/0, puis à 50 0/0, afin de décomposer le dérivé monochloré d'après l'équation écrite plus haut. Enfin on sèche le corps sur le sulfate de sodium anhydre.

On obtient ainsi un liquide jaune d'or, huileux, ayant une odeur forte, suffocante, analogue à celle de la dichloréthylamine. Sa densité à 0° est 1,093.

La dichlorisobutylamine se conserve bien lorsqu'elle a été soigneusement lavée à l'acide sulfurique et bout sans altération dans le vide à 37° sous la pression de 24 millimètres.

Il est difficile de l'obtenir d'une pureté parfaite : en effet, le do-

sage du chlore est toujours un peu faible, ce qui provient probablement d'une petite quantité de dérivé monochloré, que les lavages à l'acide sulfurique sont impuissants à enlever.

L'acide chlorhydrique gazeux agit comme sur le dérivé monochloré en donnant du chlore et du chlorhydrate d'isobutylamine.

Chlorodiisobutylamine $Az\begin{cases}C^4H^9\\C^4H^9\\Cl\end{cases}$. — Elle s'obtient exactement comme la monochlorisobutylamine en remplaçant le chlorhydrate d'isobutylamine par celui de diisobutylamine. La couche qui se sépare est lavée à l'hyposulfite de soude, puis à l'acide sulfurique étendu, enfin séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Le rendement est excellent.

C'est un liquide huileux, incolore, d'odeur faible, désagréable, de saveur fade, térébenthinée et chlorée. Sa densité à 0° est 0,891. Il s'altère lentement et dépose une masse cristalline. Dans le vide il distille à 61° sous 19 millimètres. A la pression ordinaire, l'ébullition se fait à 163°, mais avec décomposition.

Le dosage du chlore fait par l'éthylate donne Cl = 22,12 0/0, le chiffre théorique étant 21,71.

L'acide chlorhydrique agit sur ce corps comme sur les précédents, en régénérant le chlorhydrate de diisobutylamine avec dégagement de chlore.

N° 111. — Action de la soude alcoolique sur la chlorodiamylamine et la chlorodiisobutylamine; par M. A. BERG.

Amylamylidènamine $\begin{matrix}(CH^3)^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\(CH^3)^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup Az$. — Le dérivé chloré de la diamylamine est introduit dans une solution alcoolique de soude, obtenue en faisant dissoudre dans l'alcool à 92° un poids de sodium équivalent au chlore contenu dans la chlorodiamylamine. Le liquide abandonné à lui-même ne tarde pas à se troubler et dépose du chlorure de sodium. Au bout d'une à deux heures on termine la réaction au réfrigérant ascendant. On distille ensuite la majeure partie de l'alcool et on ajoute de l'eau au résidu, ce qui sépare une couche huileuse que l'on décante, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche sur la potasse.

Ce produit étant soumis à la distillation, passe en grande partie à 175-185. Cette portion insoluble dans l'eau se dissout dans l'acide chlorhydrique en laissant déposer des paillettes de chlorhydrate de diamylamine peu solubles. En même temps, le liquide exhale une odeur de valéral, et si on le soumet à la distillation,

on obtient un liquide aqueux surmonté d'une couche insoluble que l'on peut reconnaître facilement pour de l'aldéhyde valérique grâce à sa réaction avec la fuchsine et l'acide sulfureux, et à sa combinaison bisulfitique. Le liquide d'où l'on a chassé le valéral par distillation, étant concentré, débarrassé du chlorhydrate de diamylamine qui se dépose, puis additionné de chlorure de platine, donne un chloroplatinate en lamelles jaunes, que l'analyse fait reconnaître pour du chloroplatinate d'amylamine.

On voit donc que la portion 175-185 contient de la diamylamine et une base décomposable par les acides en valéral et amylamine, car ces deux substances ne peuvent exister dans un liquide bouillant vers 180°.

La base qui se décompose ainsi est l'amylamylidènamine, formée d'après l'équation (1) :

$$\begin{matrix}(CH^2)^2=CH-CH^2-CH^3\\(CH^2)^2=CH-CH^2-CH^2\end{matrix}\!\!>\!Az-Cl + NaOH = NaCl + H^2O + \begin{matrix}(CH^2)^2=CH-CH^2-CH^3\\(CH^2)^2=CH-CH^2-CH\end{matrix}\!\!>\!Az.$$

On voit que l'hydrogène enlevé à l'état d'acide chlorhydrique appartient au chaînon CH^2 directement lié à l'azote.

On ne peut séparer cette base de la diamylamine, à cause du peu de différence des points d'ébullition. Le dosage d'azote fait sur ce mélange donne un résultat un peu fort (10, 40 0/0) qui semble indiquer la présence d'un troisième corps plus riche en azote (2).

J'ai obtenu facilement l'amylamylidènamine en mélangeant molécule à molécule le valéral et l'amylamine. Le mélange s'échauffe fortement et dépose de l'eau. La couche supérieure, étant décantée et séchée sur la potasse, fournit le corps pur par distillation.

C'est un liquide incolore, mobile, plus léger que l'eau, ayant une odeur très désagréable rappelant celle de ses deux composants. Son point d'ébullition est situé à 180°,5 sous 764 millimètres.

Les acides le dissolvent mais le dédoublent déjà à froid et surtout à chaud en valéral et amylamine :

$$\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{10}\end{matrix}\!\!>\!Az + H^2O + HCl = \begin{matrix}C^5H^{11}\\H\\H\end{matrix}\!\!>\!Az.HCl + C^5H^{10}O.$$

Avec la solution incolore de fuchsine dans l'acide sulfureux, il donne un précipité violet.

(1) La diamylamine employée pour la préparation du dérivé chloré était entièrement inactive sur la lumière polarisée et correspondait par suite, au moins en presque totalité, à l'alcool amylique inactif.

(2) Les teneurs en azote de la diamylamine et de l'amylamylidènamine sont très voisines : 8.91 0/0 pour la première et 9.03 0/0 pour la seconde.

Isobutylisobutylidènamine $\begin{matrix}(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\\(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH\end{matrix}\!\!>\!Az$. — On traite la chlorodiisobutylamine par la soude alcoolique comme dans le cas précédent. Le liquide insoluble, séparé, distille en grande partie entre 130° et 140°. La portion 130-135° est formée en majeure partie par l'isobutylisobutylidènamine.

Le dosage d'azote donne en effet 11,46 0/0 la théorie exigeant 11,02. Ce composé ne donne pas directement la réaction des aldéhydes avec la solution sulfureuse de fuchsine; mais si on le traite par l'acide chlorhydrique, il se dissout, et donne, quand on distille, de l'aldéhyde isobutyrique qui donne nettement cette réaction.

Cette base peut être facilement obtenue, comme le dérivé amylique précédent, en faisant agir l'aldéhyde isobutyrique sur l'isobutylamine. Il y a échauffement et séparation d'eau. La couche supérieure étant décantée, séchée sur la potasse et distillée, fournit la base pure bouillant à 130-131° sous 760 millimètres.

Comme le corps formé au moyen du dérivé chloré, cette base ne réagit pas sur le réactif des aldéhydes, et se décompose par les acides, surtout à l'ébullition, en aldéhyde isobutyrique et isobutylamine.

N° 112. — Sur un nouveau procédé de préparation des cyanamides; par M. A. BERG.

J'ai obtenu la diamyl- et la diisobutylcyanamide en faisant agir le cyanure de potassium sur les dérivés chlorés de la diamylamine et de la diisobutylamine.

Diamylcyanamide $\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\!\!>\!Az\text{-}CAz$. — La chlorodiamylamine (1 mol.) en solution alcoolique est additionnée d'une solution aqueuse très concentrée de cyanure de potassium (1 mol.). La réaction s'établit d'elle-même au bout de peu de temps et donne un dégagement de chaleur. On la termine au réfrigérant ascendant. On distille alors la majeure partie de l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu et on lave la couche insoluble qui se sépare à l'acide chlorhydrique étendu qui enlève des matières basiques.

La partie insoluble, distillée dans le vide, passe entièrement à 143-145° sous la pression de 20 millimètres. C'est la diamylcyanamide obtenue pure du premier coup. Le rendement est d'environ 60 0/0 de la théorie.

Soumis à l'analyse, ce corps donne les nombres :

	Trouvé.	Théorie
C.....	72.12	72.52
H.....	12.15	12.08
Az.....	16.01	15.38

De plus, traité à 160° par l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide carbonique, ammoniaque et diamylamine, ce qui confirme sa formule.

La diamylcyanamide est un liquide un peu épais, incolore, plus léger que l'eau, possédant une odeur faible, aromatique. Elle se solidifie vers — 50°. Elle ne bout pas sans décomposition à la pression ordinaire, mais peut être distillée sans altération dans le vide. Son point d'ébullition est alors situé à 144° sous 20 millimètres.

Elle a des propriétés basiques faibles; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, mais est reprécipitée par l'eau de cette dissolution.

Diisobutylcyanamide $\frac{C^4H^9}{C^4H^9}$>Az-CAz. — On opère exactement comme dans le cas précédent, en remplaçant la chlorodiamylamine par la chlorodiisobutylamine.

Le liquide, insoluble dans l'eau et dans les acides faibles, obtenu est alors distillé dans le vide, où il passe à 116-117°. C'est la diisobutylcyanamide pure.

L'analyse a donné les nombres

	Trouvé.	Théorie.
C.....	69.06	70.13
H.....	11.78	11.68
Az.....	18.28	18.18

C'est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'odeur particulière aromatique. Il se prend par le froid en une masse cristalline fondant à — 23°. Il possède des propriétés basiques très faibles ; il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, mais se précipite par addition d'eau.

L'acide chlorhydrique vers 130° le décompose en acide carbonique, ammoniaque et diisobutylamine, que l'on reconnaît facilement à son oxalate acide presque insoluble dans l'eau. Cette décomposition s'accorde donc avec l'analyse précédente et fixe la constitution du corps. Le rendement dépasse 50 0/0 de la théorie.

On voit que cette méthode donne avec la plus grande facilité les cyanamides bisubstituées et cela avec de bons rendements, car les

dérivés chlorés de bases secondaires, servant à la préparation, s'obtiennent en quantité théorique.

L'opération est plus aisée que pour le procédé au chlorure de cyanogène, toujours dangereux ou tout au moins désagréable à manier.

Quant à la désulfuration des sulfo-urées substituées, il faudrait partir des composés dissymétriques dont on ne connaît qu'un très petit nombre.

Ce mode de préparation des cyanamides vient à l'appui de la formule de ces corps

$$Az\begin{cases} R \\ R' \\ C \equiv Az \end{cases},$$

qui en fait de véritables composés cyanogénés et non des dérivés de la carbodiimide

$$C\begin{cases} AzH \\ AzH \end{cases}.$$

J'ajouterai, en terminant, que l'action du cyanure d'argent sur les dérivés chlorés précédents semble donner des isomères des cyanamides, dont aucun représentant n'est aujourd'hui connu. Je poursuis l'étude de ces composés.

(Travail fait au laboratoire de M. Duvillier, Faculté des sciences de Marseille.)

N° 113. — Sur la transformation de l'acide gallique en pyrogallol. Point de fusion du pyrogallol; par **M. P. CAZENEUVE.**

La distillation de l'acide gallique à l'abri de l'air, ou sa chauffe entre 200 et 210° en vase clos avec de l'eau, sont des modes classiques de transformation de cet acide en pyrogallol avec perte d'acide carbonique.

Nous venons de reconnaître un mode de transformation dans des conditions plus simples et assez remarquables.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide gallique le double de son poids d'aniline, le mélange, d'abord liquide, se prend brusquement en masse avec élévation de température. Il se fait sans doute un gallate d'aniline. Si l'on chauffe la masse, on remarque que, vers 120°, elle dégage régulièrement de l'acide carbonique sans élévation sensible de température.

On peut, à cette température, décomposer la totalité de l'acide gallique. Si on chauffe sans ménagement, on remarque que, la température s'élevant peu à peu, la dissolution de l'acide gallique augmente et le dégagement d'acide carbonique devient plus intense.

On arrive ainsi, progressivement, au point d'ébullition de l'aniline (180°). Après cessation de dégagement gazeux, on obtient par refroidissement du pyrogallate d'aniline en longues aiguilles, qui peuvent atteindre plusieurs centimètres, corps déjà signalé (Mylius), fondant de 55 à 56°.

Nous avons constaté que ce pyrogallate est très instable. A l'air, à la température ordinaire, plus rapidement dans le vide, il perd son aniline, comme un sel hydraté qui s'effleurit. La benzine et le toluène à froid décomposent ces cristaux, qui changent rapidement d'aspect, leur enlèvent l'aniline et laissent du pyrogallol sensiblement pur.

Ce pyrogallate d'aniline correspond à la formule

$$C^6H^6O^3.2(C^6H^5.AzH^2).$$

Ce mode d'obtention du pyrogallol, qui ne peut être préféré, dans l'industrie, au procédé plus économique de chauffe en vase clos en présence de l'eau, est très pratique pour montrer, dans un cours, la transformation de l'acide gallique en pyrogallol.

Nous avons reconnu, de plus, que la plupart des amines aromatiques liquides constituent un milieu également favorable à la transformation de l'acide gallique.

L'orthotoluidine, les xylidines, la monométhylamine, mélangées dans la proportion de 2 parties de ces bases pour 1 d'acide gallique, laissent dégager l'acide carbonique à des températures variant de 120 à 150°.

La quinoléine donne les mêmes résultats.

Nous avons pu faire cristalliser des pyrogallates d'orthotoluidine et de quinoléine.

La pyridine, qui bout à 116°,5, ne décompose pas l'acide gallique à l'ébullition, mais en chauffant à 130° en tube scellé, on obtient une décomposition progressive.

Le mécanisme de cette décomposition réside, sans doute, dans la formation des gallates de ces amines aromatiques. Toutes ces bases, sauf l'orthotoluidine, donnent une élévation de température au contact de l'acide gallique et se prennent en masse, ajoutées dans les proportions que nous avons dites. Les oxhydriles phénoliques jouent probablement un rôle dans ces combinaisons. Ces gallates sont plus instables que l'acide gallique. Ce dernier, en effet, chauffé au sein de la glycérine, ne se décompose qu'à 200-210°. De plus, au sein de la diméthylaniline en ébullition à 198°, il ne dégage pas trace d'acide carbonique, Or, précisément, la diméthylaniline, qui est une base très faible, ne se combine pas avec

l'acide gallique. La formation de ces gallates, et du gallate d'aniline en particulier, semble liée au départ de CO^2 à une température relativement basse.

Cette étude nous a amené à reprendre le point de fusion du pyrogallol. Le corps obtenu au sein de l'aniline, purifié par cristallisation dans le toluène bouillant, fond à 132° (temp. non corrigée). Tous les ouvrages donnent 115° comme point de fusion du pyrogallol. Nous avons pensé un instant que nous avions obtenu un isomère peut-être stéréochimique, les deux autres isomères de position prévus par la théorie étant connus, la phloroglucine et l'oxyhydroquinone.

Étudiant divers échantillons de pyrogallol qui nous ont été fournis par le commerce, nous avons constaté des points de fusion très variables. Certains, sûrement impurs, fondaient à 115°, d'autres, d'une grande blancheur, purifiés par sublimation, se ramollissaient vers 115-116° et fondaient à 129-130°. Après plusieurs cristallisations dans le toluène, nous avons constaté que ces pyrogallols, de pureté et d'origine diverses, fondaient au delà de 130°.

Nous estimons que le point de fusion du pyrogallol est 132° (temp. non corr.) et non pas à 115°, comme les livres classiques le répètent (1).

N° 114. — Sur l'alcool hexylique secondaire de la mannite; par MM. A. COMBES et LE BEL.

On sait que M. Erlenmeyer a réussi à transformer la mannite en iodure d'hexyle et celui-ci en un alcool secondaire. Ces produits sont tous inactifs, quoiqu'ils possèdent un carbone asymétrique et qu'ils dérivent d'un corps actif; notre but a été d'abord de vérifier si cet alcool ne peut pas être rendu actif. L'iodure a été transformé par l'acétate d'argent en éther acétique et ce dernier, saponifié, a donné l'alcool, mais non sans une grande perte due à la formation d'éther et de carbures.

L'alcool obtenu a été soumis à l'action des moisissures à une dilution de 0,5 0/0 environ; on l'a concentré par distillation et il marquait $+ 1°20'$ pour 22 centimètres. On s'attendait à obtenir un corps actif, mais le sens du pouvoir observé était tout à fait imprévu, car on attribuait à cet alcool la formule de l'hexanol 2

(1) M. E. Grimaux, dans sa *Chimie organique élémentaire*, a indiqué, depuis plusieurs années, le chiffre de 130° comme point de fusion du pyrogallol. Ce chiffre est, comme on le voit, très voisin de celui qu'a trouvé M. Cazeneuve. (*N. de la R.*)

(méthylbutylcarbinol); or, l'un de nous avait obtenu par les mêmes moisissures sous forme d'isomère lévogyre les deux termes précédents de la série : le pentanol 2 (méthylpropylcarbinol) et le butanol 2. La conclusion qui s'imposait à nous c'est que l'alcool de la mannite n'avait pas la constitution qu'on lui attribuait, car il n'était guère admissible que dans une même série de corps, la moisissure ait pu séparer deux termes lévogyres, puis un terme dextrogyre. Du reste, les données que l'on possède sur la constitution de l'alcool dérivé de la mannite ne sont basées que sur l'étude des produits d'oxydation, et l'on sait aujourd'hui qu'on ne peut pas arriver par ce procédé à des conclusions certaines. Nous avons donc pensé que la mannite avait fourni l'hexanol 3 (éthylpropylcarbinol), lequel peut dériver de la molécule de mannite tout aussi simplement que l'hexanol 2, et comme il n'appartient pas à la même série, il n'y avait pas de raison pour qu'il n'eût pas un pouvoir rotatoire d'un sens différent.

Comme vérification de cette idée, on a préparé d'un côté l'hexanol 2 par hydrogénation de la méthylbutylcétone, laquelle provenait de l'acétylacétone propylée CH^3-CO-CH(C^3H^7)-CO-CH^3 décomposée par la potasse. Cette décomposition peut se faire à l'un et à l'autre carboxyle, mais le résultat est le même ; aussi, le corps préparé de cette manière est particulièrement pur et sa constitution est rigoureusement connue. La culture de moisissures faite sur ce corps a donné un produit lévogyre comme il était prévu.

Il ne restait qu'à vérifier si l'hexanol 3 fait par synthèse, devenait réellement dextrogyre. Nous avons donc préparé ce corps par la distillation d'un mélange de butyrate et de propionate de chaux ce qui fournit l'éthylpropylcétone, dont l'hydrogénation donne l'hexanol 3. Ce corps ne peut contenir comme impureté que le pentanol 3 et l'heptanol 4 qui sont symétriques et par conséquent inactifs, indédoublables; on pouvait donc avoir toute confiance dans le sens du pouvoir rotatoire observé après la culture des moisissures sur l'hexanol 3 synthétique, qui s'est trouvé dextrogyre comme pour le produit dérivé de la mannite. Nous avons préparé le chlorure de cet alcool, qui s'est trouvé lévogyre et l'iodure dextrogyre en conformité avec la loi de M. Guye.

Conclusion. — L'alcool dérivé de la mannite renferme principalement l'hexanol 3. L'action des moisissures qui séparent dans une même série des corps actifs dans le même sens permet, dans quelques cas où les procédés ordinaires échouent, de vérifier la constitution des corps actifs.

N° 115. — Préparation du sous-azotate de zinc cristallisé en aiguilles; par M. A. TERREIL.

Quelques chimistes se sont occupés, dans ces derniers temps, des sous-azotates métalliques, et en particulier des sous-azotates de zinc, en indiquant les méthodes qu'ils ont employées pour préparer ces derniers.

Je viens, de mon côté, faire connaître comment je suis arrivé, en étudiant l'action prolongée de l'acide azotique étendu sur le zinc, à préparer facilement, et en quantité relativement considérable, le sous-azotate de zinc cristallisé en aiguilles, exempt de tout mélange.

Si l'on traite, pendant une heure ou deux, un excès de zinc métallique, par une dissolution bouillante d'azotate de zinc, et si ensuite, on évapore à une douce chaleur, on voit d'abord se former sur le liquide une mince pellicule ressemblant à celle qui se produit sur de l'eau de chaux exposée à l'air, puis la liqueur est troublée par des dépôts blancs qui s'y forment, enfin lorsque, par l'évaporation, la liqueur atteint l'état sirupeux, tout disparaît et le liquide redevient transparent; on décante alors ce liquide qui se prend rapidement en masse, et cette dernière, reprise par de l'eau froide, abandonne à ce dissolvant l'azotate neutre de zinc, et laisse le sous-azotate de zinc cristallisé en fines aiguilles ressemblant à du sulfate de quinine : on purifie ce dernier sel par des lavages à l'eau distillée froide. On peut remplacer, dans cette préparation, le zinc métallique par de l'oxyde de zinc, mais, dans ce cas, le sous-azotate obtenu possède une teinte un peu jaune, qui est due à une trace de fer que contient l'oxyde de zinc.

Le sous-azotate de zinc cristallisé en aiguilles, soumis à l'action de la chaleur, perd successivement son eau de cristallisation et son acide azotique, et l'oxyde de zinc qu'il laisse conserve la forme cristalline du sel, et présente une légère teinte jaune, même après son refroidissement complet.

La composition de ce sous-azotate cristallisé correspond sensiblement à la formule $5(ZnO).AzO^5,5(HO)$, ainsi que le démontre la moyenne de trois analyses d'échantillons différents :

	Moyenne de trois analyses.	Calculé.
ZnO	66.90	66.17
AzO^5	18.86	17.90
HO	14.22	14.93

Quand on attaque le zinc par de l'acide azotique au dixième, il

se dégage du bioxyde d'azote ; il se forme une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque, mais il n'y a point production d'azotite, même en présence d'un excès de zinc, et après huit jours d'action à la température ordinaire.

N° 116. — Sur les résidus de la préparation du glycol propylénique ; par **M. L. BAISONNIER.**

L'action de la soude sur la glycérine à haute température donne, comme l'on sait, du glycol propylénique mélangé d'une certaine quantité d'alcools.

La rectification à la colonne du produit brut obtenu par la distillation de la glycérine et de la soude donne, dans les premières parties, les alcools mélangés d'eau. Ces alcools ont été déjà étudiés en 1880 par Fernbach (*Bull. soc. ch.*, t. **34**, p. 146) qui a signalé les alcools méthylique, éthylique et propylique, ces deux derniers caractérisés par l'analyse des iodures. Ayant eu occasion de préparer une certaine quantité (450 gr.) de propylglycol par la méthode ci-dessus, j'ai cherché à isoler les alcools en question. Par une série de cinq rectifications avec un appareil à six boules, je n'ai obtenu de maximum accusé que pour l'alcool méthylique (250 gr.) entre 66-68°, les autres fractions de 5 en 5° ne dépassaient pas 20 centimètres cubes et n'accusaient aucun maximum. Par la réaction de l'iodoforme on reconnait l'alcool éthylique. J'ai obtenu de plus une petite quantité (10^{cc} environ) d'alcool allylique, facilement reconnaissable à son odeur, et dont j'ai fait la dibromhydrine CH^2Br-$CHBr$-CH^2OH, laquelle, par rectification, m'a donné exactement le point d'ébullition indiqué pour ce corps : 212-214° ; la présence de l'alcool allylique dans cette préparation n'est donc pas douteuse. Je n'ai pu obtenir l'alcool propylique. L'alcool méthylique, au contraire, peut être considéré comme le produit principal de la réaction.

(Travail fait au laboratoire de M. Gautier.)

N° 117. — Dosage de l'amidon et action des acides étendus sur la cellulose ; par **M. GUICHARD,** pharmacien, chef de laboratoire à la distillerie Vagniez, à Amiens.

Les procédés de dosage de l'amidon peuvent se ramener à deux types : dosage en nature ou par saccharification.

Les dosages par dissolution simple de l'amidon sont nombreux :

J'ai essayé l'action des acides forts, sulfurique, chlorhydrique, des alcalis, du chlorure de zinc, de l'hyposulfite de soude, de l'acide salicylique.

Ces procédés, qui réussissent sur l'amidon libre, vont moins bien et souvent pas du tout avec les céréales ; le plus souvent ils donnent des solutions louches qu'il est impossible d'examiner au polarimètre.

Ce sont les procédés par saccharification qu'on emploie le plus généralement, mais ils ont un défaut: la longueur de l'opération. Dans le but de l'abréger j'ai essayé plusieurs acides: l'acide acétique dilué à 10 0/0 dissout rapidement l'amidon, mais la liqueur n'est pas claire et il y a un commencement de saccharification au bout d'une demi-heure mais la saccharification n'est pas complète.

L'acide oxalique, en solution saturée à froid, dissout l'amidon; au bout de deux heures il n'y a plus d'amidon, mais il précipite encore par l'alcool.

L'acide tartrique en solution à 10 0/0 se comporte de même.

C'est l'acide azotique qui m'a donné les meilleurs résultats:

La concentration la plus convenable est 10 0/0. Si on fait bouillir une matière amylacée avec l'acide azotique à 36° dilué au dixième et placé en communication avec un réfrigérant à reflux, au bout d'une heure la saccharification est complète.

La dissolution est faiblement colorée en jaune paille, couleur très avantageuse pour l'observation polarimétrique. L'acide chlorhydrique donne, au contraire, une coloration brun-violacé peu favorable.

Le charbon animal décolore très facilement ces liqueurs.

Je me suis servi des formules suivantes qui m'ont donné toutes de bons résultats :

Matière amylacée bien moulue.....	4, 5 ou 15^{gr}
Eau azotique à 10 0/0.....	100^{cc}

En appliquant au résultat de l'observation polarimétrique la formule habituelle $p = \frac{aV}{2\alpha_D}$ et rapportant à 100, on a le chiffre du glucose, qu'il suffit de multiplier par 0,90 pour avoir l'amidon anhydre.

La déviation a doit être exprimée en degrés et fractions décimales. On peut abréger le calcul en multipliant simplement cette déviation par les coefficients 21,3; 17 ou 5, 6 suivant les poids de matière employés.

Les chiffres obtenus par ce procédé sont les mêmes que ceux que fournit la saccharification par l'acide chlorhydrique.

Ce procédé a été publié au *Journal de pharmacie et de chimie*.

Il m'a paru intéressant d'étudier l'influence des matières azotées et de la cellulose sur ce mode de dosage.

Influence des matières azotées. — Les matières azotées se transforment en une matière jaune, peu soluble dans l'eau, qu'elle colore en jaune très clair. Ce produit dévie à gauche la lumière polarisée. Le charbon animal enlève très rapidement cette matière colorante.

Influence de la cellulose. — Bien que la cellulose n'ait pas de pouvoir rotatoire, elle en acquiert un par la saccharification en se transformant en glucose. Elle influe donc sur les dosages d'amidon mais, dans ce cas particulier, son action est en partie neutralisée par la rotation inverse due aux matières azotées.

Delbruck a déterminé, pour le procédé à l'acide sulfurique probablement, les coefficients suivants pour corriger les chiffres obtenus toujours trop forts :

Le coefficient est pour	le seigle.....	7.65 %
—	le maïs.....	4.50
—	le son.....	18.80

Ces chiffres doivent être variables non seulement avec les différentes espèces de céréales, mais même avec les différentes variétés, ils n'ont donc pas une grande valeur; néanmoins, j'ai cru devoir les déterminer pour le procédé à l'acide azotique.

Voici comment j'ai opéré : j'ai saccharifié 10 grammes de farine par la diastase (infusion de malt), puis jeté sur une toile fine et lavé plusieurs fois; le son a été alors traité par l'acide azotique étendu pendant une heure, examiné au polarimètre après et avant décoloration et calculé en amidon.

Ces chiffres divisés par deux ont donné la correction à faire pour 5 grammes de farine. Voici les résultats pour diverses farines :

Seigle de pays.

Avant décoloration, coefficient brut.....	2.11
Après décoloration, coefficient pour cellulose..	6.36
(Coefficient pour matières azotées....	4.25)

Maïs bigarré d'Amérique.

Coefficient brut.....		0.57
—	pour cellulose.....	4.25
—	pour matières azotées.....	3.68

Orge de pays.

Coefficient brut	2.42
— pour cellulose	5.36
— pour matières azotées	2.94

Sarrasin.

Coefficient brut	3.01
— pour cellulose	4.15
— pour matières azotées	1.14

Pour éviter la dissolution de la cellulose on a indiqué le procédé suivant : faire bouillir la farine avec la solution acide jusqu'à disparition de la couleur bleue par l'iode, filtrer et saccharifier au réfrigérant à reflux.

Ce procédé réussit; il donne un chiffre voisin de celui qu'on obtient avec les corrections ci-dessus. Je me sers du procédé suivant qui est plus court :

Je fais bouillir au réfrigérant à reflux avec 90 centimètres cubes de solution saturée d'acide oxalique pendant un quart d'heure, puis je fais refroidir et j'ajoute dans le ballon 10 centimètres cubes d'acide azotique. Je filtre une quantité suffisante de liqueur qui filtre rapidement et je saccharifie dans un petit ballon en faisant bouillir une heure.

La liqueur, après ébullition par l'acide oxalique, contient de l'amidon soluble, de la dextrine et un peu de glucose; le résidu lavé ne contient plus d'amidon et peut être pesé pour doser les matières insolubles. Il est inutile de décolorer.

Voici les résultats d'une analyse simultanée par ce procédé et le procédé à l'acide nitrique.

Le maïs a donné par le procédé à l'acide nitrique pour 5 grammes et 100 centimètres cubes : $\alpha = 3°30'$, d'où amidon $= 59.5$; après décoloration : $\alpha = 3°48'$, d'où amidon $= 64.58$.

Si on applique les coefficients de correction ci-dessus 0.57 et 4.25, on a amidon 58.93 et 60.33; moyenne $= 59.13$.

Avec le procédé oxalonitrique on a $\alpha = 3° 30'$ ce qui donne aussi 59.5 pour l'amidon. Il n'y a pas de différence appréciable après la décoloration; on voit qu'il n'y a eu que des traces de matières azotées dissoutes et bien moins de cellulose qu'avec l'acide nitrique seul.

Si on fait bouillir de la ouate avec l'acide oxalique, on ne dissout que très peu de matière, c'est à peine si le liquide réduit la liqueur de Fehling et la déviation polarimétrique n'est pas appréciable. On

peut également employer la saccharification par la diastase, puis par l'acide azotique, mais l'opération est beaucoup plus longue. On a obtenu ainsi amidon 58.6 en retranchant le sucre introduit par la solution de malt.

Action de l'acide azotique étendu sur les celluloses brutes. — Quand on traite une cellulose par l'acide azotique étendu à l'ébullition, le produit se réduit en une bouillie; on constate une coloration plus ou moins jaunâtre du liquide suivant la quantité de matières azotées contenue dans la cellulose. Le liquide réduit la liqueur cupropotassique et accuse au polarimètre une déviation variable suivant la nature de la cellulose. Si on prolonge l'ébullition pendant une heure et qu'on la recommence plusieurs fois avec du nouvel acide, la quantité de sucre diminue de plus en plus, et au bout de quelques traitements devient sensiblement nulle au polarimètre et à peine sensible à la liqueur de Fehling. En même temps la cellulose, qui avait d'abord jauni, blanchit de plus en plus. Il se forme également une petite quantité d'un composé nitré.

L'action saccharifiante s'arrête donc à un certain moment et pourrait être utilisée pour déterminer la quantité de matières saccharifiables contenues dans la cellulose.

Ces matières saccharifiables sont les produits mal déterminés désignés sous le nom de lignine, matières incrustantes, bastoses, ainsi que la pectine, les matières gommeuses et sucrées que les végétaux peuvent contenir s'ils sont à l'état brut; mais mes observations s'appliquent à des matières ouvrées, industrielles, c'est-à-dire dépourvues de matières solubles dans l'eau.

Les matières ainsi traitées sont réduites en bouillie, mais n'ont cependant pas perdu leur forme caractéristique et peuvent parfaitement être reconnues au microscope.

Au point de vue de la saccharification, l'acide chlorhydrique donne à peu près les mêmes résultats que l'acide nitrique, mais la couleur de la solution n'est pas la même.

L'ivoire végétal est beaucoup plus attaquable que les autres celluloses. La dissolution se continue rapidement jusqu'à être complète. 30 grammes d'ivoire végétal, réduits en farine et bouillis avec 100 centimètres cubes d'acide azotique étendu, donnent une coloration très faible au liquide, l'ivoire se colore en jaune, puis se décolore, se fendille s'il est entier et se réduit en une masse gélatineuse semblable à la silice en gelée.

Le liquide réduit fortement la liqueur de Fehling et dévie la lumière polarisée de 3° 20′, puis 2° 12′, 1° 20′. Après cinq jours d'ébullition le résidu insoluble ne pèse plus que 4^{gr},72 et le liquide

continue à réduire la liqueur de Fehling. L'ivoire végétal doit donc contenir une forte quantité de matières étrangères ou être constitué par une cellulose très facilement attaquable. Le dictionnaire des analyses de Violette et Archambault donne la composition suivante due à Connel:

Gomme	6.73
Albumine	0.42
Légumine	3.80
Huile	0.73
Cendres	0.61
Eau	9.37
Cellulose	81.34
	103.00

Ce qui ferait 6gr,50 de matières attaquables pour 30 grammes d'ivoire; or, le chiffre est beaucoup plus fort, car tout disparaît.

Voici quelques chiffres obtenus sur diverses celluloses:

Moelle de sureau	5gr	pr liq.	200gr	dév.	10′ puis 8′, 4′, inappréciable.
Ouate blanche.....	5	—	100	—	12′, puis insensible.
Ivoire végétal moulu.	5	—	100	—	24′ continue toujours très forte jusqu'à diss.
Liège râpé.....	5	—	100	—	50′
Papier d'analyse.....	12	—	200	—	10′

Action des acides étendus sur la cellulose pure. — Le résidu des opérations précédentes n'est plus de la cellulose. Outre une petite quantité de produits nitrés, qu'on peut enlever en partie au moins, par le lavage à l'alcool et l'éther, on reconnaît la présence de l'hydrocellulose.

Elle ne fixe pas les matières colorantes, ce qui la distingue de l'oxycellulose. Elle possède les réactions suivantes:

Bouillie avec la liqueur de Fehling, elle en réduit une petite quantité. Le cuivre réduit se dépose sur la fibre qu'il teint en rouge. Cette coloration est commune à l'oxycellulose.

Bouillie avec la potasse, elle la colore en jaune clair à l'ébullition. La liqueur obtenue n'a pas de pouvoir rotatoire.

Le sulfate de fer et le sulfate de fer ammoniacal donnent à l'ébullition un précipité jaune-rouille.

La liqueur de Schweitzer la dissout en grande quantité, surtout si elle est humide et donne une liqueur sirupeuse, qui se décolore par le zinc, mais la matière se précipite, au moins en partie, en même temps que le cuivre.

Je n'ai pas pu constater l'altération à l'air, signalée par M. Girard. Le produit que j'ai obtenu se conserve parfaitement. Il se colore en bleu par l'iode et l'acide sulfurique, mais la cellulose donne la même réaction. Cette coloration n'a pas lieu en l'absence de l'acide sulfurique, ni avec une solution d'iode dans le sulfure de carbone ; il est donc probable qu'elle n'est pas une propriété de l'hydrocellulose, mais plutôt d'un produit de transformation.

L'acide chlorhydrique a, sur la cellulose, la même action que l'acide nitrique, mais peut-être la transformation est-elle moins avancée.

Si l'hydrocellulose est complètement soluble dans la potasse, le produit ne serait pas complètement transformé ; c'est ce que montre, du reste, l'analyse élémentaire et le traitement par la solution de potasse bouillante. Dans une opération le résidu insoluble dans la potasse a été 45.39 0/0.

La solution dans l'acide sulfurique concentré noircit immédiatement par la moindre élévation de chaleur ; si on l'étend d'eau et qu'on prolonge la saccharification, on a un sucre dont le pouvoir rotatoire, pris sur de petites quantités, est très voisin de celui du glucose, $\alpha_D = 59.2$ après dix heures d'ébullition.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 6 JUILLET 1892.

Présidence de M. LE BEL.

Sont nommés membres :

MM. GRANGER et SEYEWETZ.

Sont proposés comme membres :

M. PRÉVOST, pharmacien à Gaillon, présenté par MM. FRIEDEL et MEILLÈRE ;

M. W. DE SÉKÉRINE, 15, rue Candolle, à Genève, présenté par MM. JAUBERT et HANRIOT ;

M. F. LANGFELD, professeur au College of Chemistry, à Berkeley (Californie S. U.), présenté par MM. SPRING et HANRIOT.

M. ZUNE présente un nouveau modèle de microscope polarisant disposé pour la vision binoculaire.

Il montre que le microscope ne suffit pas pour caractériser la margarine dans le beurre ; la margarine, refroidie brusquement, ne cristallise pas et peut même se présenter en agrégats sphériques agissant sur la lumière polarisée qui avaient été considérés comme caractéristiques du beurre. On peut déceler les huiles grasses dans le beurre par l'examen microscopique, après l'avoir refroidi plusieurs heures dans une glacière ; les huiles grasses cristallisent alors en longues aiguilles.

M. BÉCHAMP rappelle les expériences qu'il a effectuées sur la préparation de l'acide gummique et les précautions nécessaires pour obtenir un pouvoir rotatoire toujours lévogyre constant ; il montre que dans les dérivés mono- et dinitrés de l'amidon, le pouvoir rotatoire est proportionnel à la quantité d'amidon qui y sont contenus, l'un dextrogyre comme l'amidon, tandis que les dérivés nitriques de la gomme sont de pouvoir rotatoire de sens contraire à la gomme elle-même.

M. Adrian fait ressortir l'intérêt que peut présenter l'étude du pouvoir rotatoire des gommes comme moyen de caractériser les gommes des diverses provenances, ainsi que les mélanges de ces gommes entre elles.

M. Friedel décrit, au nom de M. Causse, un acétal formé par la combinaison de l'acétone et de la résorcine, qui prend naissance par l'action des deux corps en présence d'acide sulfurique concentré. Cet acétal cristallise; il forme un hydrate $C^{15}H^{16}O^4.H^2O$. Il donne naissance à un éther diacétique et à un éther dibenzoïque, ce qui y démontre la présence de deux oxhydriles phénoliques.

SÉANCE DU 9 JUILLET 1892.

Présidence de M. Le Bel.

Sont nommés membres :

MM. Prévost, Sékérine et Langfeld.

M. Le Bel lit le rapport de la commission chargée d'examiner les comptes du trésorier pour l'année 1891. Les conclusions de ce rapport sont adoptées, et des remerciements sont votés par acclamation au trésorier.

M. Brochet a obtenu, par l'action du chlore sur l'alcool isobutylique, divers produits qu'il a pu séparer par fractionnement. La portion 80-100° est formée principalement d'aldéhyde isobutylique-α-monochlorée $\frac{CH^3}{CH^3}>CCl.COH$; l'oxydation par le permanganate de potassium la transforme en acétone ordinaire; il se produit en même temps une petite quantité d'acide oxyisobutyrique fusible à 78°.

L'acide sulfurique polymérise l'aldéhyde isobutylique monochlorée en un corps cristallisant en fines aiguilles fusibles à 107°, sublimables à 110-120° aisément entraînables à la vapeur d'eau. L'examen cryoscopique montre que sa condensation répond à 3 molécules d'aldéhyde.

M. Grimaux a cherché à différencier les 2 atomes d'azote que renferme la quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, dont l'un appartient vraisemblablement à un noyau quinoléique, et l'autre à un noyau pipéridique. Si l'on traite à froid le diiodométhylate de quinine par la soude, il est attaqué en fournissant une matière cristallisée, jaune, donnant

dss solutions à fluorescence verte très intense, tandis que le monoiodométhylate n'est attaqué que difficilement à l'ébullition. Comme d'un autre côté, l'iodométhylate de quinanisol est également attaqué à froid par la soude en donnant des cristaux jaunes, à solutions fluorescentes, l'auteur pense que le diiodométhylate de quinine est modifié par son groupe quinoléique dans l'action de la soude. Il s'ensuit que c'est le groupe CH^3I fixé à l'azote pipéridique qui est le plus stable; cet azote est donc plus basique, et c'est lui qui est saturé dans le sulfate basique de quinine.

M. Grimaux a en outre observé que l'ébullition du sulfate basique de quinine en solution méthylique avec un excès d'iodure de méthyle donne naissance à du diiodométhylate de quinine avec mise en liberté d'acide sulfurique.

A propos de la communication précédente, M. Léger fait observer en son nom et en celui de M. Jungfleisch que des composés à fluorescence verte se forment comme produits secondaires et en l'absence des alcalis dans l'action de l'iodure de méthyle sur les diverses bases engendrées par l'action de l'acide sulfurique sur la cinchonine.

Ces composés, toujours amorphes, peuvent se fixer sur les iodométhylates incolores et cristallisés en leur communiquant une coloration jaune.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 118. — Sur l'acétone-résorcine; par M. H. CAUSSE.

J'ai montré antérieurement que les phénols polyatomiques s'unissent avec les aldéhydes pour former des combinaisons analogues aux acétals de la série grasse (1). L'acétone, quoique aldéhyde secondaire, possède à quelques exceptions près les réactions des aldéhydes primaires ; dès lors, il était probable qu'elle se combinerait aussi avec les mêmes phénols, pour donner des composés se rapprochant par leur constitution des acétals aromatiques.

Cette considération nous a engagé à étudier l'action de l'acétone sur la résorcine.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1887, t. 1, p. 4, 88, 146, 738.

On dissout 50 grammes de résorcine dans 100 grammes d'acétone pure, on ajoute 50 grammes d'acide chlorhydrique fumant; après quelques minutes de contact le mélange s'échauffe et il se sépare un liquide oléagineux de couleur ambrée.

Lorsque la réaction est terminée, on sépare l'huile formée, on la dissout dans l'alcool et à la solution chauffée au bain-marie on ajoute de l'eau par petites portions; la combinaison acétone-résorcinique se dépose sous la forme d'un liquide qui se prend au bout de quelques jours en une masse solide, d'un blanc jaunâtre.

Ce traitement, qui a pour but la purification du composé, ne donne qu'une substance résineuse et très friable; pour l'obtenir cristallisée, il suffit de redissoudre la résine dans l'alcool concentré, et de verser la solution alcoolique dans une grande quantité d'eau chaude. Le liquide laiteux qui en résulte abandonne des cristaux, que l'on lave à l'eau distillée et qu'on sèche à l'air libre.

La combinaison acétone-résorcinique est en petits cristaux prismatiques anhydres, fusibles à 212-213°. Elle est insoluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme et l'éther sec; soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Desséchée à 30° et au-dessus de l'acide sulfurique, elle a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec ceux de la formule $C^{15}H^{16}O^4$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{16}O^4$.
C	69.50	69.23
H	6.30	6.15
O	24.20	24.02

Action de la chaleur.— Soumise à la distillation, l'acétone-résorcine donne d'abord de l'acétone, puis il passe des vapeurs qui se condensent dans le col de la cornue, et il reste un résidu charbonneux. Le produit de condensation est formé de résorcine mélangée avec une petite quantité de combinaison inaltérée, et entraînée mécaniquement pendant la distillation.

Action de la poudre de zinc. — On mélange les cristaux avec la poudre de zinc, et on distille dans un courant d'hydrogène, comme précédemment on recueille de l'acétone et de la résorcine.

Combinaisons moléculaires. — L'acétone-résorcine forme avec l'eau un hydrate en cristaux microscopiques blancs. Il s'obtient facilement en partant de la résine récemment préparée. On la dissout dans l'alcool, et si la solution est colorée, on ajoute de l'acide acétique, et quelques grains d'amalgame de sodium; en précipi-

tant par l'eau il se sépare des flocons blancs qui s'agglomèrent après quelques jours en cristaux microscopiques.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^4.H^2O$.
C	64.45	64.74
H	6.60	6.47
O	28.95	28.79

Desséché à 80°, l'hydrate prend une coloration rouge, abandonne l'eau de cristallisation et laisse une substance identique à la précédente.

Combinaison éthérée. — La substance, desséchée à 40°, est versée dans l'éther anhydre; il se dépose des cristaux rouges qui abandonnent l'éther au contact de l'air, et reproduisent le composé primitif.

Éthers. — *Éther diacétique* $C^{15}H^{14}O^4(C^2H^3O)^2$. — On chauffe à 130° et en ballon scellé pendant quelques heures, 1 partie de cristaux et 4 parties d'anhydride acétique. On distille ensuite environ la moitié du liquide, et le résidu abandonne de petits cristaux blancs que l'on purifie par cristallisation dans l'éther sec. L'éther diacétique est en petits prismes blancs fusibles à 126°. Insolubles dans les alcalis caustiques et carbonatés à froid, à chaud la dissolution est complète, mais accompagnée d'une saponification.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^6$.
C	66.00	66.27
H	6.00	5.81
O	28.00	27.92

Éther dibenzoïque. — Il s'obtient comme le précédent, en remplaçant l'anhydride acétique par le chlorure de benzoyle. L'éther dibenzoïque est en petits cristaux blancs fusibles à 115°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{14}O^4.(C^7H^5O)^2$
C	74.20	74.35
H	5.20	5.12
O	20.60	20.53

Éther diphosphorique. — On dissout 4 grammes de cristaux dans 15 grammes d'oxychlorure de phosphore. La solution est rapidement distillée : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste une masse brune que l'on épuise par l'eau bouillante ; on la sèche, et on la dissout ensuite dans l'alcool. La solution alcoolique,

précipitée par l'eau, abandonne des flocons d'un blanc jaunâtre. Séchés, ils se présentent sous la forme d'une poudre cristalline qui se dissout dans la potasse et dans la soude caustique; la solution, neutralisée par l'acide acétique, abandonne un précipité gélatineux; la combinaison calcique est très soluble et brunit par dessiccation.

Le dosage du phosphore à l'état d'acide phosphorique a donné pour cet élément 12.50 0/0 et la théorie indique, pour la formule $C^{15}H^{14}O^4(PhO^3H^2)^2$, 14 0/0.

Des recherches précédentes, il ressort que l'acétone s'unit à la résorcine pour former un acétal; cette combinaison résulte de l'union de 2 molécules de résorcine avec 1 molécule d'acétone et perte d'une molécule d'eau, selon l'équation

$$C^3H^6O + 2C^6H^6O^2 = C^{15}H^{16}O^4 + H^2O.$$

Elle ne contient que deux fonctions phénoliques libres, ainsi que le montrent les éthers diacétique et dibenzoïque; sa constitution est donc analogue à celle de l'acétal résorcinique et représentée par la formule suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O\text{-}C^6H^4\text{-}OH \\ O\text{-}C^6H^4\text{-}OH \end{matrix}.$$

La réaction de l'acétone sur les phénols est générale; outre la résorcine, le pyrogallol et la pyrocatéchine s'y unissent très facilement, mais l'hydroquinone ne contracte aucune combinaison.

N° 119. — Sur les huiles légères obtenues dans la distillation du bog-head; par M. A. BROCHET.

Le gaz comprimé obtenu dans la pyrogénation du bog-head doit son pouvoir éclairant, triple ou quadruple de celui du gaz de houille, à la forte proportion de carbures non saturés qu'il renferme.

M. Colson [*Bull. Soc. chim.* (2), t. **48**, p. 52] a présenté une étude des carbures en C^4; j'ai entrepris de continuer cette étude sur les carbures en C^5 et C^6. Mes essais ont porté sur 60 litres d'huiles légères. Un premier fractionnement m'a permis de séparer la majeure partie des gaz dissous (butylènes, érythrène), ainsi que le benzène et le toluène, qui forment la portion principale de ces huiles.

Amylènes. — Les carbures bouillant entre 30 et 50° ont été fractionnés dans un appareil à 15 boules; après sept tours de 3 en 3 degrés, on reconnaît aisément, en examinant les courbes de frac-

tionnement, que deux carbures au moins se trouvent dans cette partie. J'ai alors repris le fractionnement de degré en degré de chaque maxima en isolant les têtes et les queues. Après six nouveaux tours, j'ai pu obtenir deux carbures suffisamment purs pour les caractériser, mais pas assez pour pouvoir donner leurs constantes physiques. La constitution de chacun de ces deux amylènes a été établie par leurs produits d'oxydation sous l'influence du permanganate de potassium. Pour effectuer ces oxydations, on mélange environ 30 grammes d'amylène avec 2 litres d'eau ; on ajoute le permanganate préalablement dissous jusqu'à coloration rose persistante (environ 200 gr.).

Dans ces conditions, le produit bouillant à 35-36° donne les acides oxalique, acétique et propionique, caractérisant nettement le méthyléthyléthylène symétrique ou amylène $\beta\gamma$ (3 pentène)

$$CH^3.CH^2.CH=CH.CH^3.$$

Quant au second amylène bouillant à 39-40°, ses produits d'oxydation sont l'acide formique, une grande quantité d'acide succinique et une trace d'acide butyrique, qui caractérisent nettement le propyléthylène ou amylène normal $\alpha\beta$ (4 pentène)

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH=CH^2.$$

Les bibromures de ces amylènes ont des points d'ébullition plus éloignés que ceux des carbures générateurs ; celui d'amylène normal $\alpha\beta$ ($CH^2Br.CHBr.C^3H^7$), qui n'a pas été signalé, bout sans décomposition à 190-191° ; il a donné à l'analyse :

Matière	0,263
Bromure d'argent	0,432
Brome	70.2 %
Théorie pour $C^5H^{10}Br^2$	69.6 %
Densité à 15°	$D_{15} = 1,738$

Les deux carbures précités donnent avec l'acide iodhydrique le même iodure secondaire $CH^3.CHI.C^3H^7$, bouillant à 144-145°. Les portions les plus élevées du propyléthylène renferment également du pipérilène (1.4 pentadiène)

$$CH^2=CH.CH^2.CH=CH^2,$$

bouillant à 41-42°. Il est donc impossible de séparer ces deux carbures ; mais on peut opérer sur leurs bromures par distillation dans le vide : sous la pression de 25 millimètres, celui d'amylène bout vers 85-90° ; la portion 160-180° se solidifie par refroidisse-

ment ; par cristallisation dans l'alcool, on obtient le tétrabromure de pipérilène en longues aiguilles plates, fusibles à 114°, donnant à l'analyse :

Matière	0,140
Bromure d'argent	0,270
Brome	82.2 %
Théorie pour $C^5H^8Br^4$	82.5

Cette partie des huiles légères, formant à peu près 2 0/0 de la quantité totale, contient également, mais en quantité excessivement faible, un peu de triméthyléthylène.

Hexylène. — La portion 60-75°, soumise à un fractionnement de 3 en 3 degrés, puis de degré en degré, a donné un maximum net et unique à 67°. Je n'ai pu constater la présence que d'un seul carbure de la série grasse en C^6, alors qu'il y en a quatre en C^5.

Cet hexylène donne à l'oxydation (40 gr. de carbure, 200 gr. de permanganate, 3 lit. d'eau) de l'acide formique et de l'acide valérianique normal (point d'ébullition, 185°) caractérisant le butyléthylène ou hexylène normal $\alpha\beta$ (5 hexène)

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH=CH^2.$$

Il constitue environ 4 0/0 de l'huile légère ; il est donc aisé de s'en procurer une assez notable quantité ; malgré un grand nombre de rectifications, il renferme toujours un peu de benzène, dont on peut le débarrasser en grande partie en l'agitant avec de l'acide sulfurique ; il se forme alors un hexylbenzène bouillant à 211-212°, dont je poursuis actuellement l'étude. Malgré ce traitement, il reste toujours une trace du carbure aromatique dans l'hexylène, dont voici les constantes lorsqu'il a été ainsi purifié :

Point d'ébullition	67°
Densité	$d_0 = 0{,}7241$; $d_{10} = 0{,}7148$
Indice de réfraction	$n_{10} = 1{,}407$
Pouvoir réfringent moléculaire	28.93
— Théorie	29.11

Le butyléthylène, saturé à 0° par l'acide iodhydrique et fractionné après un contact de vingt-quatre heures, donne l'iodure d'hexyle secondaire $CH^3.CHI.C^4H^9$, bouillant à 167°, identique à celui obtenu au moyen de la mannite, et un produit distillant à 180-181° à la pression ordinaire et presque incolore, que j'ai identifié par ses

constantes physiques avec l'iodure primaire ; il se produit en plus faible quantité que le précédent.

L'hexylène normal est insoluble dans un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique et 1 volume d'eau après un contact de quinze jours.

Avec le chlore et le brome, il donne deux composés d'addition non décrits :

Bichlorure d'hexylène.

Point d'ébullition	172-174°
Densité	$d_{15} = 1,085$

Analyse :

Matière	0,330
Chlorure d'argent	0,616
Chlore	46.1 %
Théorie pour $C^6H^{12}Cl^2$	45.8

Bibromure d'hexylène.

Point d'ébullition (sous pression de 15^{mm} et se décomposant à la pression ord).	98-99°
Densité	$D_{15} = 1,610$

Analyse :

Matière	0,217
Bromure d'argent	0,348
Brome	68.3 %
Théorie pour $C^6H^{12}Br^2$	68.2

Avec l'iode à 150° en tube scellé, le butyléthylène donne des produits de polymérisation distillant de 150 à 360° ; chauffé seul jusqu'à 170°, il n'est pas altéré.

On voit donc que, parmi les nombreux carbures éthyléniques pouvant prendre naissance dans une pyrogénation, ceux à chaine linéaire subsistent à peu près seuls ; il n'y a, en effet, que de faibles quantités d'isobutylène et des traces de triméthyléthylène. L'hexylène est le terme le plus élevé de la série que l'on trouve dans ce milieu ; après lui viennent le benzène, le toluène, le dipyropentilène (A. Etard et P. Lambert, *Comptes rendus*, 27 avril 1891), et finalement des goudrons donnant par distillation des produits d'odeur infecte et repoussante.

(École physique et chimie, laboratoire de M. Etard.)

N° 120. — Préparation des sulfites de zinc, de manganèse et de cadmium ; par M. G. DENIGÈS.

En étudiant les combinaisons des sulfites avec les amines aromatiques et les bases pyridiques, j'ai obtenu dans certains cas,

bien cristallisés et très purs, les sulfites de zinc, de manganèse et de cadmium par une méthode beaucoup plus simple que celles qui ont été indiquées pour la préparation de ces sels.

Le but de la présente note est de résumer ces recherches et de fixer la composition du sulfite de cadmium.

Sulfite de zinc $(SO^3Zn)^2 + 5H^2O$. — Le sulfite de zinc cristallisé a été étudié par Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, t. **87**, p. 246) et par Marignac [*Ann. des mines* (5), t. **12**, p. 1], qui lui ont assigné la composition $(SO^3Zn)^2 + 5H^2O$, contrairement à l'opinion de Muspratt et de Fordos et Gelis, qui avaient indiqué la formule $SO^3Zn.2H^2O$.

On le prépare ordinairement en dissolvant l'oxyde de zinc dans une solution chaude d'acide sulfureux, puis évaporant, ou laissant refroidir, ou encore précipitant par l'alcool.

J'ai constaté que ce sel se formait beaucoup plus facilement par double décomposition entre le sulfite de sodium et un sel de zinc tel que le sulfate ; si l'on opère comme suit, la réaction est assez lente pour donner un sel parfaitement cristallisé.

100 grammes de sulfate de zinc cristallisé sont dissous dans 400 centimètres cubes d'eau et additionnés de 2 centimètres cubes d'acide acétique ; à la liqueur *froide* on ajoute une solution également *froide* de 100 grammes de sulfite neutre de sodium cristallisé dans 400 centimètres cubes d'eau acidulée par 2 centimètres cubes d'acide acétique.

Le mélange limpide, abandonné à lui-même à la température ordinaire, laisse déposer peu à peu sur le fond du verre des îlots cristallins, et, au bout d'environ douze à quinze heures, on a une abondante cristallisation de prismes clinorhombiques, très adhérents au vase, très peu solubles, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dessèche dans l'air sec, sur l'acide sulfurique. Ils répondent rigoureusement à la formule $(SO^3Zn)^2 + 5H^2O$. L'analyse a donné, en effet :

	Calculé.	Trouvé.
ZnO	42.72	42.76
SO^2	33.63	33.56
H^2O	23.66	23.65

Le rendement a été égal aux 90 centièmes de celui indiqué par la théorie.

Sulfite de manganèse. — Ce sel, auquel on attribuait la formule $SO^3Mn + 2H^2O$, a été étudié de nouveau avec beaucoup de soin par M. Gorgeu, qui pense que cette formule n'exprime que la composition d'un mélange fortuit à équivalents égaux des deux sulfites

qu'il a décrits, l'un $SO^3Mn + 3H^2O$, obtenu à froid et cristallisant dans le système du prisme rhomboïdal oblique, et $SO^3Mn + H^2O$, produit à 100° et cristallisé en prismes rhomboïdaux droits, variété instable se transformant dans l'eau, à la température ordinaire, en la variété précédente.

M. Gorgeu a préparé $SO^3Mn + 3H^2O$, soit en exposant sous une cloche contenant de la soude caustique une solution aqueuse concentrée de gaz sulfureux saturée de sulfite de manganèse, soit en abandonnant au repos un mélange formé d'un grand excès de solution étendue de chlorure de manganèse et de sulfite alcalin, ce dernier sel ne devant être ajouté que peu à peu et sans attendre le moment où le précipité ne se dissout plus.

J'ai reconnu qu'on pouvait mélanger des solutions même concentrées de sels solubles de manganèse, notamment de sulfate et de sulfite de sodium en proportions équivalentes, sans qu'il se forme de précipité immédiat, à condition d'aciduler au préalable ces solutions avec de l'acide acétique ; comme dans le cas du sulfite de zinc, il se forme peu à peu sur les parois du vase des amas de cristaux très nets en prismes clinorhombiques, répondant exactement à la formule $SO^3Mn + 3H^2O$.

Voici comment il convient d'opérer :

100 grammes de sulfate de manganèse cristallisé sont dissous dans 1 litre d'eau ; à la solution complètement *froide*, acidulée par 2 centimètres cubes d'acide acétique, on ajoute une solution également *froide* de 100 grammes de sulfite de sodium cristallisé dans 1 litre d'eau qu'on acidulera aussi par 2 centimètres cubes d'acide acétique. La cristallisation, qui ne commence souvent pas avant une heure, est complète au bout d'un jour.

Ainsi modifiée, la méthode de M. Gorgeu est beaucoup plus avantageuse et permet d'avoir en une fois une forte quantité de produit ; de plus, le sel ainsi préparé, en milieu faiblement acide, est inaltérable lorsqu'il a été bien desséché.

Quant au sulfite de formule $SO^3Mn + H^2O$, je l'ai obtenu très aisément en projetant par petites portions dans de l'eau bouillante le bisulfite de manganèse et d'aniline $(SO^3)^2MnH^2.2AzH^2C^6H^5$, que j'ai décrit (*Comptes rendus*, 13 avril 1891) ; ce sel se dissocie, en effet, d'abord en aniline et bisulfite de manganèse, qui se décompose à son tour en acide sulfureux et sulfite de manganèse orthorhombique.

Sulfite de cadmium. — Muspratt [*Philos. Mag.* (3), t. **30**, p. 414] a indiqué, pour préparer le sulfite de cadmium hydraté, d'ajouter de l'alcool absolu à une dissolution de sulfite de cadmium dans

l'acide sulfureux ; on obtient un précipité gélatineux semblable à l'hydrate d'alumine, qui se transforme lentement en petits cristaux blancs, auxquels l'auteur assigne la composition $SO^3Cd.2H^2O$. Ayant eu l'occasion d'analyser ce sel et n'ayant pas trouvé de concordance parfaite entre les résultats publiés par Muspratt et les miens, j'en ai repris l'étude.

Lorsqu'on mélange à volumes égaux des solutions à 10 0/0 d'azotate de cadmium et de sulfite de sodium, il se forme un précipité blanc amorphe, comme dans le cas de Muspratt, précipité se transformant aussi peu à peu en cristaux.

Ces cristaux, qui se séparent facilement par lavage de la partie amorphe non transformée, répondent à la formule $(SO^3Cd)^2+3H^2O$. La transformation cristalline est toujours complète et infiniment plus rapide lorsqu'on a eu soin d'aciduler les deux solutions avant leur mélange ; en opérant ainsi, on a de très bons résultats : 100 grammes d'azotate de cadmium anhydre sont dissous dans 1 litre d'eau acidulée par 10 centimètres cubes d'acide acétique ; on y ajoute une dissolution de 100 grammes de sulfite de sodium cristallisé dans 1 litre d'eau également acidulée par 10 centimètres cubes d'acide acétique, puis on agite. Le mélange, d'abord très volumineux et comme gélatineux, se contracte peu à peu, et, au bout d'un quart d'heure, est devenu cristallin.

Si, au lieu d'attendre sa transformation, on le porte aussitôt à l'ébullition, on obtient le sulfite anhydre cristallisé SO^3Cd, décrit par Rammelsberg, mais préparé par cet auteur à l'aide d'une méthode moins commode.

Quant au sulfite hydraté, je l'ai préparé, en outre, par la méthode de Muspratt lui-même ; je l'ai obtenu enfin très pur en traitant un mélange à volumes égaux de deux solutions au dixième d'azotate de cadmium et de sulfite de sodium par un courant de SO^2 jusqu'à redissolution du précipité formé.

La liqueur a été placée sous une cloche en présence de potasse caustique ; il s'est déposé peu à peu des cristaux très nets ayant donné à l'analyse :

	Calculé pour $(SO^3Cd)^2+3H^2O$.	Trouvé.
SO^2	29.23	29.28
SO^3Cd	94.97	94.95
H^2O	12.35	12.30

Ainsi, toutes les analyses du sulfite du cadmium, préparé par trois méthodes différentes, correspondent à la formule $(SO^3Cd)^2+3H^2O$; celle de Muspratt doit donc être rejetée.

Le sulfite de cadmium hydraté se présente sous forme de lamelles appartenant au système rhombique, aplaties suivant p avec un angle $mm = 98°50'$.

Ce corps est peu biréfringent suivant p; il est biaxe négatif.

N° 121. — Sur les iodométhylates de quinine; par M. E. GRIMAUX.

D'après les recherches exécutées dans ces dernières années, surtout d'après les beaux travaux de M. Skraup, la quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2$ peut être considérée comme formée de deux groupes, l'un se rattachant à la quinoléine, l'autre probablement de nature pyridique ou plutôt pipéridique, de telle sorte qu'on peut écrire la quinine

$$C^{10}H^7(OCH^3)Az\text{-}C^9H^{14}AzO.$$

Elle constitue une base diacide qui peut s'unir à 1 ou 2 molécules d'acides monobasiques, ou se combiner à une seule molécule ou à deux molécules d'iodure de méthyle pour donner un mono-iodométhylate $C^{20}H^{24}Az^2O^2,CH^3I$ et un diiodométhylate $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2CH^3I$.

En étudiant l'action à froid des alcalis sur ces iodométhylates, j'ai pu déterminer sur lequel des atomes d'azote de la quinine se fixe la première molécule de CH^3I dans la formation des iodométhylates, et la première molécule d'acide dans la formation des sels.

Le mono-iodométhylate de quinine n'est pas attaqué par les alcalis à froid; il faut, d'après M. Claus, une longue ébullition avec la potasse pour obtenir une base nouvelle, tertiaire, la méthylquinine.

En essayant l'action à froid des alcalis sur le diiodométhylate, j'ai observé au contraire, une transformation rapide. Si l'on dissout à chaud 6 grammes de ce sel dans 50 centimètres cubes d'eau, et, qu'après avoir laissé refroidir la liqueur, en l'agitant pour avoir de petits cristaux, on y ajoute $0^{gr},80$ de soude, les cristaux se dissolvent instantanément et la liqueur prend une coloration rouge. Peu après, la liqueur se trouble et laisse déposer un corps résineux, que l'on recueille après vingt-quatre heures. En le lavant à l'alcool méthylique, on recueille une matière insoluble, constituée par une poudre jaune, cristalline, formée de fines aiguilles.

On obtient plus facilement ce corps en employant une solution méthylique au lieu d'une solution aqueuse. On prend 30 grammes de diiodométhylate, 50 centimètres cubes d'alcool méthylique, et on y ajoute $1^{gr},20$ de sodium dissous dans un mélange de 20 centi-

mètres cubes d'alcool méthylique et 20 centimètres cubes d'eau, on laisse en contact pendant trois jours, et on recueille 10 à 12 0/0 en corps jaune du poids du diiodométhylate employé. Le produit principal est résineux, très soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool ordinaire, et n'a pu être amené à cristallisation.

La poudre jaune cristalline est très peu soluble dans les solvants neutres; il faut environ 1000 parties d'alcool méthylique bouillant pour la dissoudre. Elle se dissout facilement dans les acides, donne des sels brun-jaune gélatineux, et est reprécipitée de ses solutions acides par les alcalis sous forme de gelée. Ce corps ne fond que vers 280° en se décomposant.

Les solutions concentrées sont jaunes, avec une fluorescence verte, peu marquée, surtout dans les acides minéraux concentrés, mais les solutions étendues dans l'alcool, l'alcool méthylique, les acides minéraux dilués, l'acide acétique à 8°, possèdent une fluorescence intense, ressemblant à celle de la fluorescéine, mais présentant plus d'éclat. Les solutions dans l'acide acétique à 8°, au 10000e et au 20000e sont surtout remarquables; la fluorescence est encore nettement visible dans les solutions au 1000000e Ces solutions possèdent le pouvoir des matières tinctoriales ; elles se fixent sur la soie ; la lumière solaire les décolore rapidement.

Le point de fusion élevé, l'insolubilité relative, l'aspect gélatineux des sels montrent que ce corps possède un poids moléculaire élevé, et ne dérive pas, comme on pourrait le croire, de l'enlèvement d'une seule molécule d'acide iodhydrique au diiodométhylate. Il paraît être un produit de condensation avec perte d'acide iodhydrique ; les dosages d'iode ont donné moins de ce métalloïde que n'en exigerait la formule $C^{20}H^{24}Az^2O^2.CH^3I.OH$.

Je ne me suis pas attaché à déterminer la formule de ce corps ; ce qu'il importait, c'était de comparer l'action des alcalis sur l'iodométhylate de méthoxyquinoléine ou quinanisol ; la méthoxyquinoléine $C^9H^6(OCH^3)Az$ est en effet un groupement qui existe dans la quinine, comme l'a démontré M. Skraup, qui l'a obtenue en oxydant la quinine, et enlevant les éléments de l'acide carbonique à l'acide quininique $C^9H^5(CO^2H)(OCH^3)Az$ produit dans cette oxydation. L'expérience a montré qu'une solution aqueuse d'iodométhylate de méthoxyquinoléine (quinanisol), traitée à froid par la soude, donne après vingt-quatre heures un dépôt qui, après lavage à l'eau et à l'alcool méthylique, constitue une poudre jaune-orangé, cristalline, très peu soluble dans les solvants, ne renfermant pas d'iode, et *ayant la propriété de donner des solutions jaunes à fluorescence verte très intense*, comparables à

celles que fournit le dérivé obtenu avec la diiodométhylate de quinine.

Il semble donc que c'est l'iode de l'iodure de méthyle fixé sur le groupe de méthoxyquinoléine de la quinine qui a la propriété d'être facilement enlevé par les alcalis. Or, comme le mono-iodométhylate de quinine n'est pas attaqué par les alcalis à froid, il s'ensuit qu'il est fixé sur l'azote qui n'appartient pas au groupe quinoléique et que le mono-iodométhylate de quinine doit être représenté par la formule

$$C^{10}H^{7}(OCH^{3})AzO\text{-}C^{9}H^{14}OAz<\overset{CH^{3}}{\underset{I}{}}.$$

L'azote de ce groupe est plus basique, doué d'affinités plus grandes; on en déduit par les sels basiques de quinine les formules suivantes :

$$C^{10}H^{7}(OCH^{3})AzO\text{-}C^{9}H^{14}OAz.HCl,$$

Chlorhydrate basique.

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{7}(OCH^{3})AzO\text{-}C^{9}H^{14}OAz\\ C^{10}H^{7}(OCH^{3})AzO\text{-}C^{9}H^{14}OAz\end{matrix}\right\rangle SO^{4}H^{2}.$$

Sulfate basique de quinine.

Action de l'iodure de méthyle sur le sulfate basique de quinine. — La formule du mono-iodométhylate de quinine étant établie, j'ai cherché à obtenir le dérivé isomère dans lequel $CH^{3}I$ serait lié à l'azote du groupe méthoxyquinoléique. Je pensais y parvenir en combinant l'iodure de méthyle au sulfate basique de quinine, dont l'acide sulfurique aurait été ensuite enlevé par une quantité calculée de baryte, mais la réaction s'est accomplie dans un autre sens. Si l'on chauffe au réfrigérant ascendant pendant sept à huit heures, 1 partie de sulfate basique de quinine dans 10 parties d'alcool méthylique avec un excès d'iodure de méthyle, on observe que la solution jaunit rapidement; après avoir chassé l'alcool méthylique au bain-marie, et repris par l'eau bouillante le résidu, on obtient une cristallisation de diiodométhylate de quinine, dont la nature a été constatée par le dosage d'iode, le point de fusion, la solubilité. Les eaux-mères retiennent de l'acide sulfurique libre, et un peu de sulfate neutre de quinine. On peut expliquer cette réaction en admettant qu'en solution méthylique bouillante, le sulfate basique de quinine est partiellement dissocié en acide sulfurique libre et en quinine, à laquelle s'unit l'iodure de méthyle pour donner le diiodométhylate inattaquable par l'acide sulfurique étendu, la dissociation se continuant à mesure que de la quinine est combinée à l'iodure de méthyle. Le rendement en diiodométhylate est d'environ 90 0/0 du rendement théorique. Avec le sulfate neutre de

quinine, il y a également formation de diiodométhylate, mais le rendement est moindre.

N° 122. — Sur les synthèses dans les hydrocarbures éthyléniques sous l'influence du chlorure de zinc; par **M. Jean KONDAKOFF.**

I. — Une des méthodes de préparation des hydrocarbures de la série éthylénique les plus employées consiste, comme on le sait, dans la déshydratation des alcools de la série grasse par l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'anhydride phosphorique, etc. Mais cette réaction n'est pas du tout nette, car elle produit, outre les hydrocarbures attendus, leurs isomères et leurs divers polymères. Il n'y a aucun fait qui puisse expliquer de quelle manière s'engendrent les hydrocarbures isomérisés et polymérisés. On admet ordinairement, d'après Eltékoff (1), que les produits normaux de la réaction se transforment en produits anormaux, c'est-à-dire qu'ils s'isomérisent sous l'influence des déshydratants; mais cependant on laisse sans la résoudre la question de savoir de quelle manière cela se passe. Pour remplir cette lacune, j'ai cherché les conditions dans lesquelles j'aurais pu reproduire une telle transformation, et j'ai été amené à la découverte des composés du chlorure de zinc avec certains hydrocarbures de la série éthylénique. J'ai réussi, en outre, à reproduire, à l'aide du chlorure de zinc, les synthèses relatives aux hydrocarbures de la série de l'éthylène ci-dessous indiqués.

En décomposant par la potasse alcoolique l'iodure isoamylique, on obtient, comme on le sait, deux amylènes : le méthyléthyléthylène asymétrique et l'isopropyléthylène. Mais en décomposant par le chlorure de zinc l'alcool lui-même, consistant en un mélange de méthyléthylcarbincarbinol et d'isobutylcarbinol, on obtient quatre amylènes : le méthyléthyléthylène asymétrique, l'isopropyléthylène, le triméthyléthylène et le méthyléthyléthylène symétrique (2). Les deux derniers hydrocarbures sont comptés comme produits anormaux de la réaction résultant de l'influence du chlorure de zinc. En suivant la même méthode, on obtient, au moyen de l'iodure isobutylique, l'isobutylène pur, tandis qu'avec l'alcool lui-même on obtient l'isobutylène et le pseudobutylène (3). Ce dernier constitue de nouveau un produit anormal de la réaction.

(1) *Journ. de la Soc. chim. russe*, t. **9**, p. 386.

(2) KONDAKOFF, *Journ. de la Soc. chim. russe*, t. **24**, p. 92.

(3) Outre ces deux butylènes il se forme dans cette réaction, d'après Faworski et Debout [*Journ. für prakt. Chemie* (2), t. **42**, p. 152], encore l'éthyl-

Tous mes efforts pour transformer les produits normaux de la réaction en produits anormaux, au moyen du chlorure de zinc, n'ont pas réussi ; mais j'ai eu l'occasion de découvrir que ce dernier se rapporte bien diversement aux hydrocarbures de la série éthylénique de la constitution différente. Ainsi, le chlorure de zinc forme avec le *méthyléthyléthylène asymétrique*, le *triméthyléthylène* et l'*isobutylène* des *composés cristallisés*, très intéressants par leurs propriétés, tandis qu'avec l'*isopropyléthylène* et le *méthyléthyléthylène symétrique*, il ne les forme pas du tout.

Pour préparer les composés cristallisés ci-dessus mentionnés, il faut une certaine quantité d'eau — condition indispensable — laissée à la température ordinaire avec une petite quantité de chlorure de zinc fondu pulvérisé (1).

Au bout de deux ou trois jours, les composés cristallisés commencent à se former. Le triméthyléthylène donne des cristaux prismatiques, le méthyléthyléthylène asymétrique des cristaux aciformes, et l'isobutylène donne des cristaux prismatiques avec les extrémités pyramidales très semblables à ceux du quartz. Ces cristaux atteignent parfois 1 centimètre de longueur et près d'un demi-centimètre de largeur. Exposés à l'humidité, ils tombent rapidement en déliquescence. Ils n'ont pas de point fixe de fusion, et à 40° ils commencent à se troubler peu à peu et à se décomposer. Les produits de cette décomposition, parmi lesquels se trouvent probablement les hydrocarbures isomérisés, ne sont pas encore complètement étudiés. La purification et l'étude de ces cristaux présentent beaucoup de difficultés. On ne peut les obtenir suffisamment homogènes que par le triage. Dans ce but, on jette les cristaux de triméthyléthylène, par exemple, dans un vase contenant l'isobutane pur ; on les choisit sous ce dernier, on les lave et ensuite on les sèche dans un courant d'hydrogène sec. Les cristaux, isolés de cette façon, furent soumis à l'analyse ; mais à cause de leur grande instabilité et de leur extrême altérabilité à l'air humide, les analyses ne s'accordaient point. Voici les résultats :

	a.	*b.*	*c.*
Matière employée.....	0^{gr},1930	0^{gr},1414	0^{gr},1781
Acide carbonique.....	0,1245	0,0756	0,1085
Eau.....	0,0597	0,0418	0,0525

éthylène ; mais, comme je l'ai déjà signalé (*Journ. de la Soc. chim. russe*, t. **24**, p. 92), ces auteurs n'en donnent aucune preuve.

(1) Contenant Zn 45.5 0/0 et Cl 50.2 0/0.

	d.	*e.*
	gr	gr
Matière employée	0,1405	0,0793
Chlorure d'argent	0,2233	0,1301
Oxyde de zinc	0,0640	0,0376

Ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
C	17.59	14.7	16.61	»	»
H	3.41	3.3	3.28	»	»
Cl	»	»	»	39.32	40.55
Zn	»	»	»	36.56	38.38

	Calculé pour	
	$C^5H^{10}2ZnCl^2H^2O$.	$C^5H^{10}2ZnCl^2$.
C	16.66 %	17.54 %
H	3.33	2.92
Cl	39.44	41.52
Zn	36.1	38.01

Ces chiffres sont intermédiaires entre ces deux formules : $C^5H^{10}2ZnCl^2H^2O$ et $C^5H^{10}2ZnCl^2$.

En décomposant par l'eau les *cristaux de triméthyléthylène* préparé d'après Eltékoff, on obtient le *diméthyléthylcarbinol*, et en les traitant par le gaz chlorhydrique, on obtient le *chlorure de diméthyléthylcarbinol*.

Outre la combinaison cristallisée, le triméthyléthylène donne, après un long contact avec le chlorure de zinc, une certaine quantité de diamylène bouillant à 155-156°.

Action de l'acide acétique sur le triméthyléthylène en présence du chlorure de zinc. — Si on ajoute au mélange du triméthyléthylène et d'acide acétique (fondant à 16°,7), en proportions équivalentes, une certaine quantité de chlorure de zinc, il se forme à l'instant même l'*éther amylacétique tertiaire*. La réaction se manifeste en ce que le chlorure de zinc commence à se liquéfier (1), et il se forme bientôt dans le vase deux couches : la supérieure est plus légère et plus mobile, et l'inférieure est dense et renferme presque en totalité le chlorure de zinc. On décante cette seconde couche, on la traite par l'eau, et il y surnage alors l'éther *amylacétique tertiaire*. Mais si on l'abandonne quelque temps, sans la mêler avec de l'eau, elle se transforme tout entière en cristaux longs, transparents et en fines aiguilles. On obtient les mêmes cristaux avec la couche supérieure si on la laisse reposer un cer-

(1) Sans aucun échauffement.

tain temps. Le même éther peut être obtenu par la décomposition de ces cristaux par l'eau. Les propriétés de ces cristaux ne sont pas encore étudiées ; mais j'ai réussi à les obtenir en dissolvant du chlorure de zinc dans l'éther amylacétique tertiaire. La vitesse de formation de cet éther par ce nouveau procédé surpasse plusieurs fois cette formation lente, qui a lieu dans les expériences de D. Konovaloff (1) faites sans présence du chlorure de zinc.

L'*éther amylacétique* bout à 124-126°, excepté une petite portion bouillant de 126 à 135°. En décomposant cet *éther* par le *gaz chlorhydrique*, on obtient l'*acide acétique* et le *chlorure d'amyle*, bouillant de 86 à 87°, transformé par l'oxyde d'argent humide en *diméthyléthylcarbinol*, et encore une petite quantité de l'éther non décomposé bouillant à 130-135°. Ce dernier éther consiste, à ce qu'il paraît, en éther du méthyléthylcarbincarbinol, ou, ce qui est plus probable, en diméthylisopropylcarbinol (2).

Action du chlorure de diméthyléthylcarbinol sur le triméthyléthylène en présence du chlorure de zinc. — En faisant réagir un certain temps en quantités équivalentes ces deux corps l'un sur l'autre, en présence d'une petite quantité de chlorure de zinc, on aperçoit au bout de quelques heures le commencement de la réaction d'après la diminution du volume du mélange en question. Le chlorure de zinc devient alors faiblement jaune. Après douze heures, on verse ce liquide dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, on l'y lave pour le débarrasser des traces de combinaisons zinciques, qui favorisent la décomposition des produits de la réaction à la distillation, puis on le sèche sur le chlorure de calcium et ensuite on le rectifie.

Il est facile de séparer les trois fractions suivantes : la première consiste principalement en un mélange de *triméthyléthylène* et de *chlorure d'amyle tertiaire*, avec une petite quantité de *diamylène* ; la seconde, exclusivement en *diamylène*, bouillant de 155 à 156°, et la troisième fraction, distillée principalement à 200-210°, consiste en *chlorure saturé* avec mélange de traces de diamylène.

Le chlorure saturé dégage dans les distillations suivantes le gaz chlorhydrique. Bien que je n'aie pas réussi à le transformer, au moyen de l'oxyde d'argent humide à la température ordinaire, en alcool correspondant, néanmoins il n'est pas possible de mettre en

(1) *Zeitschrift für physik. Chemie*, t. **2**, p. 380. Je dois ajouter, à titre de rectification, que Béhal et Desgrez (*C. R.*, t. **114**, p. 676) ont oublié dans leurs recherches les expériences de D. Konowaloff, à propos de l'addition des acides acétique et chloracétique à l'amylène, qui étaient déjà faites en 1888.

(2) Si l'acide acétique s'unit avec le triméthyléthylène en deux directions.

doute qu'il ait la formule ci-dessus indiquée et résulte de la fixation du chlorure tertiaire au triméthyléthylène (1), qui, en perdant de l'acide chlorhydrique, donne le diamylène

$$(CH^3)^2C=CH.CH^3 + (CH^3)^2CCl(CH^2CH^3) = (CH^3)^2CCl.CH(CH^3).C(CH^3)^2(CH^2CH^3),$$

tandis que l'acide chlorhydrique, en se dégageant (2), s'unit au triméthyléthylène et fournit le chlorure d'amyle tertiaire.

Action du chlorure d'acétyle sur le triméthyléthylène en présence du chlorure de zinc. — Si on mélange le chlorure d'acétyle bouillant à 51-51°,5 avec le triméthyléthylène, il ne résulte aucune réaction. Mais à peine y ajoute-t-on une petite quantité de chlorure de zinc qu'il se produit une réaction tumultueuse avec un vif dégagement de chaleur. Pour la modérer, il est nécessaire d'ajouter au mélange préalablement refroidi le chlorure de zinc et de refroidir de temps en temps, au moyen d'eau froide, le vase dans lequel se passe la réaction. Une fois la réaction terminée, l'odeur du chlorure d'acétyle disparaît pour faire place à celle d'un éther sentant les composés chlorés.

Les produits de la réaction sont plus légers que l'eau, qui les décompose promptement. Ils se décomposent aussi par la distillation sous la pression ordinaire, et ils dégagent alors du gaz chlorhydrique. Pour empêcher une pareille décomposition, j'ai soumis les produits de la réaction au traitement suivant. Si on abandonne les composés chlorés quelques jours avec de l'eau à la température ordinaire, ils se dissolvent complètement. Si on sature la solution obtenue par un grand excès de carbonate de potassium, on voit surnager une couche huileuse ayant une odeur de cétone. Séchée par du carbonate de potasse fondu et soumise à la distillation, elle bout presque en totalité à 62-100°, excepté une petite quantité bouillant à 100-150°. Si l'on fait agir à froid l'oxyde d'argent sur les produits chlorés, ou si on les agite avec une solution concentrée de soude caustique (3) ou avec celle de baryte, on obtient principalement les produits bouillant à 140-150°. La petite portion des produits bouillant plus bas (60-80°), comme aussi celle qui provenait de la première opération, donne avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisée et constitue un mélange de l'*acétone* avec la *méthyléthylcétone*.

Quant aux produits bouillant plus haut, la plupart d'entre eux, après l'élimination complète du chlore par l'action de l'oxyde d'ar-

(1-2) L'addition et l'élimination peuvent se passer dans deux directions.
(3) D'après Kasanzeff (*Journ. de la Soc. chim. russe*, t. 7, p. 173).

gent et après la dessiccation sur le carbonate de potassium fondu, bouillent de 143 à 147°, et ce n'est qu'une petite partie qui bout à 147-154°. Ces deux fractions ont une odeur rappelant l'oxyde de mésityle, réagissent avec une grande énergie sur le brome, s'oxydent instantanément par le permanganate de potassium, ne réduisent pas le nitrate d'argent ammoniacal, forment des combinaisons avec la phénylhydrazine, avec le bisulfite de sodium et avec l'hydroxylamine, en un mot représentent une cétone non saturée. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée avec le point d'ébullition 143-147°.	0,1418
	Acide carbonique	0,3884
	Eau	0,1395
II.	Matière employée avec le point d'ébullition 147-153°.	0,1855
	Acide carbonique	0,5092
	Eau	0,1803

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^{12}O$.
C	74.72 %	74.83 %	75.00 %
H	10.92	10.80	10.72

De même que l'oxyde de mésityle, d'après les expériences de Classen (1), se décompose complètement en acétone par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, de la même manière la cétone décrite se dédouble en présence de l'acide en deux cétones : l'*acétone* et la *méthyléthylcétone*. C'est pourquoi sa formation s'exprime par l'équation suivante :

$$(CH^3)^2C{=}CH.CH^3 + ClCOCH^3 = (CH^3)^2C.Cl.CH.(CH^3).CO.CH^3.$$

Ce produit primitif de la réaction donne, par perte de gaz chlorhydrique, la cétone non saturée

$$(CH^3)^2.C{=}C.(CH^3).CO.CH^3.$$

Mais comme le triméthyléthylène contient, à cause de son origine, le méthyléthyléthylène asymétrique, une autre cétone bouillant plus haut, mais de la même formule empirique $C^7H^{12}O$, a probablement la constitution

$$(CH^3)(CH^3CH^2).C{=}CH.CO.CH^3.$$

L'anhydride acétique se combine avec le triméthyléthylène, sous l'influence du chlorure de zinc, et fournit un composé éthéré qui ne

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **180**, p. 1.

se colore pas par le chlorure ferrique dans la solution alcoolique.

II. — Les hydrocarbures de la série éthylénique asymétriquement bisubstitués réagissent de la même façon que les hydrocarbures trisubstitués, comme par exemple le triméthyléthylène. De ces hydrocarbures, j'ai étudié de la manière la plus détaillée l'*isobutylène* et le *méthyléthyléthylène dissymétrique*. J'ai préparé le premier d'entre eux d'après la méthode de Boutléroff (1) en décomposant l'iodure d'isobutyle par la potasse alcoolique. Le composé cristallisé d'isobutylène et de chlorure de zinc donne, lorsqu'on traite par l'eau, le *triméthylcarbinol*, et, traité par le gaz chlorhydrique, la *chlorhydrine* de cet alcool.

Action de l'anhydride acétique sur l'isobutylène en présence du chlorure de zinc. — Si l'on mélange en proportions moléculaires de l'anhydride acétique et de l'isobutylène liquéfié, dans un tube contenant une assez petite quantité de chlorure de zinc, et si après avoir retiré ce tube du mélange réfrigérant on l'agite, le chlorure de zinc commence à l'instant même à fondre, et, au bout de quinze à vingt minutes, tout le contenu du tube s'est transformé en petites aiguilles cristallines blanches. Mais si, après avoir retiré le tube du mélange réfrigérant, on l'abandonne pendant deux heures à la température ordinaire, le chlorure de zinc fond peu à peu et le contenu du tube se transforme en aiguilles blanches, beaucoup plus longues. Si l'on ouvre, douze heures après, ces deux tubes dans le mélange de glace et de sel marin, et si l'on distille l'excédant d'isobutylène, puisqu'on traite le résidu par l'eau, on sépare l'*éther acétique de triméthylcarbinol* possédant le point d'ébullition 97-98°.

En traitant cet éther par le gaz chlorhydrique, on obtient le *chlorure de butyle tertiaire* bouillant à 51°. Le rendement de cet éther a été 45 0/0 de toute la quantité de butylène employé.

Action du chlorure d'acétyle sur l'isobutylène en présence du chlorure de zinc. — Si, dans le tube contenant le chorure de zinc et le chlorure d'acétyle à — 20°, l'on liquéfie autant d'isobutylène qu'exige le rapport $C^4H^8 + CH^3COCl$, et si on laisse ensuite ce tube scellé pendant dix minutes à la température ordinaire, il s'échauffe, tandis que le chlorure de zinc fond et se colore en brun, et le volume du mélange primitif se réduit. Pour modérer la réaction, il faudra opérer comme pour le triméthyléthylène. Si on modère la réaction par un fort refroidissement, il reste dans le tube le résidu d'isobutylène et de chlorure d'acétyle. A la fin de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1870, p. 238.

la réaction, après que l'isobutylène a été distillé, le contenu du tube fut versé dans l'eau avec de la glace, y fut lavé et ensuite agité avec une solution de soude caustique concentrée (d'après Kasanzeff) (1). En ce cas, l'odeur des produits primitifs de la réaction fait place à celle de l'oxyde de mésityle, qui contient cependant une assez notable quantité de chlore, même lorsqu'il reste pendant trois jours avec la soude caustique. Ce n'est que le traitement définitif par l'oxyde d'argent humide qui donne le produit tout à fait exempt de chlore, réagissant sur le brome avec un sifflement, soluble dans l'eau et bouillant à 128,5-129°, c'est-à-dire l'*oxyde de mésityle* pur (2). Dans cette réaction, il ne se produit aucun autre composé.

Action de l'acide isobutyrique sur l'isobutylène en présence du chlorure de zinc. — Si on laisse dans un tube scellé le mélange en proportions équivalentes d'isobutylène et d'acide isobutyrique, bouillant à 154-154°,5, en présence d'une petite quantité de chlorure de zinc à la température ordinaire, ce dernier s'y dissout et il se forme une solution homogène. Au bout de deux jours, il s'en sépare une couche lourde. Le volume primitif du mélange diminue en ce cas. En un mot, il se passe ici, à ce qu'il paraît, la même chose que nous avons déjà observée avec l'acide acétique. Les produits de la réaction ne sont pas encore étudiés en détail.

Action du chlorure de triméthylcarbinol sur l'isobutylène en présence du chlorure de zinc. — Si on laisse dans un tube scellé le chlorure de triméthylcarbinol bouillant à 50-50°,5 et préparé d'après Puchot (3), avec l'isobutylène en proportions équivalentes en présence du chlorure de zinc à la température ordinaire, on constate, au bout de dix heures, une diminution de volume d'un dixième. Pour étudier la vitesse de la réaction, on a fait deux expériences : on a pris pour la première 21 grammes d'isobutylène, 33 grammes de chlorure de triméthylcarbinol et 1 gramme de chlorure de zinc. Cinq jours après le tube fut ouvert, et l'on n'y a pas du tout trouvé d'isobutylène. On a obtenu 54 grammes de produits de la réaction. On a pris pour la seconde 25 grammes de chlorure de triméthylcarbinol, 13 grammes d'isobutylène, 1 gramme de chlorure de zinc. Le tube fut ouvert au bout de dix heures ; l'isobutylène y était complètement absent. On a obtenu 38 grammes

(1) *Journ. de la Soc. chim. russe*, t. **5**, p. 173.

(2) L'oxyde de mésityle commercial de la fabrique de Kahlbaum contient du chlore, et malgré les indications constantes est soluble dans l'eau.

(3) *Annales de chim. et de phys.* (5), t. **28**, p. 549.

de produits de la réaction. Les produits de la réaction de ces deux expériences furent lavés à l'eau, séchés sur le chlorure de calcium fondu et enfin distillés sous la pression ordinaire. Dans ce cas, l'ébullition commence à 51°.

Le thermomètre s'élève peu à peu jusqu'à 120°, et il commence à cette température un très vif dégagement de gaz chlorhydrique, ce qui a forcé d'arrêter complètement la distillation. Après cela, la portion passant au-dessous de 120° et le résidu furent à nouveau lavés à l'eau, séchés et soumis à la distillation sous pression réduite. Le résidu étant distillé sous la pression de 20 millimètres bout principalement à 48-54° sans se décomposer. Outre cette principale fraction, on a trouvé une assez petite quantité de produit bouillant à 54-76° sous la même pression. Ces produits ont l'odeur des chlorures d'alcool.

Le dosage du chlore dans la première portion a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,1969
Chlorure d'argent	0,1329

ou, en centièmes :

		Théorie pour $C^8H^{17}Cl$.
Cl	16.7	23.9

La quantité de chlore trop faible s'explique, à ce qu'il paraît, par une petite quantité de *tributylène* qui se trouve dans la première portion, ce qui est prouvé par le dosage du chlore dans les produits de la seconde fraction :

	gr
Matière employée	0,2496
Chlorure d'argent	0,0445

ou en centièmes :

		Théorie pour $C^8H^{17}Cl$.
Cl	4.41	23.9

En traitant la première fraction par l'oxyde d'argent humide nous avons obtenu l'*isodibutol* (1) avec l'odeur très caractéristique de camphre sentant la moisissure.

La portion bouillant au-dessous de 120° consiste principalement en chlorure de triméthylcarbinol avec un petit mélange d'isodibutylène et de ces produits chlorés saturés dont nous avons déjà

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **189**, p. 53.

parlé plus haut. On peut expliquer l'origine de ces produits de la manière suivante : *dans la première phase de la réaction, le chlorure de triméthylcarbinol s'unit avec l'isobutylène et fournit le chlorure d'isodibutol* $C^8H^{17}Cl$ *qui, en perdant de l'acide chlorhydrique, se transforme en isodibutylène, sur lequel réagit ensuite de nouveau le chlorure de triméthylène de la même manière que sur l'isobutylène et donne le triisobutylène.*

L'acide chlorhydrique dégagé s'unit avec l'isobutylène et donne le chlorure de triméthylcarbinol. On peut exprimer toutes les synthèses indiquées par l'équation générale suivante :

$$(CH^3)^2C=CH^2 + XR = (CH^3)^2CX\text{-}CH^2R.$$

dans laquelle

$$X=CH^3COO=(CH^3)^2CHCOO=Cl, \quad \text{mais} \quad R=H=CH^3CO=(CH^3)^3C.$$

Parmi les réactions ci-dessus décrites, le plus grand intérêt s'attache aux synthèses du *diamylène* et du *diisobutylène*, dont le mode de de la formation, tant des alcools sous l'influence des agents déshydratants que par la polymérisation des oléfines, n'est pas encore expliqué, comme je l'ai déjà dit au commencement de mon mémoire. Ayant en vue tous ces résultats obtenus, nous poué vons examiner cette réaction *comme celle de l'addition et non de la substitution*, comme le présentent la plupart des chimistes, conformément à Boutleroff (1). La transformation d'isobutylène et de chlorure de triméthylcarbinol sous l'influence de la quantité minimum de chlorure de zinc en *chlorhydrine d'isodibutol* $(CH^3)^2C.ClCH^2.C(CH^3)^3$, justifie cela de la meilleure manière et explique en même temps le mécanisme de la condensation des hydrocarbures non saturés de la série grasse.

Suivant les équations données plus haut se passent aussi probablement les réactions de synthèse pour le méthyléthyléthylène asymétrique.

Bien que cet hydrocarbure soit inconnu à l'état pur (2), son mélange avec l'isopropyléthylène, qu'on obtient en décomposant l'iodure d'isoamyle, réagit sur les acides acétique et isobuty-

(1) Boutleroff, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **189**, p. 44; *Journ. de la Soc. chim. russe*, t. **9**, p. 76. — Beilsten, *Handbuch der organischen Chemie*, Zweite Auflage, Bd **1**, p. 140. — V. Meyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, p. 445. — K. Elbs, *Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoff-Verbindungen*, Bd **1**, p. 283.

(2) Cet hydrocarbure, obtenu d'après la méthode de Le Bel (*Bull. de la Soc. chim.*, t. **25**, p. 546), contient probablement l'isopropyléthylène.

rique, sur le chlorure d'acétyle et le chlorure d'amyle tertiaire, en présence du chlorure de zinc, à la façon du triméthyléthylène et de l'isobutylène. L'hydrocarbure, qui reste après ces réactions, consiste presque exclusivement en isopropyléthylène, ce qui montre que ce n'est que le méthyléthyléthylène asymétrique seul qui entre dans les réactions nommées plus haut. En effet, les expériences avec l'isopropyléthylène montrent que, bien qu'il réagisse sous l'influence du chlorure de zinc à la façon d'isobutylène et de triméthyléthylène, il le fait beaucoup plus lentement. En réagissant sur l'amylène de l'iodure isoamylique en présence du chlorure de zinc par l'acide acétique, on obtient l'*éther d'amyle* tertiaire; par le chlorure d'acétyle, la *cétone non saturée* bouillant à 152-154°, et, par le chlorure d'amyle tertiaire, le *diamylène*, etc.

III. — Avec la même facilité que les hydrocarbures étudiés réagit le tétraméthyléthylène, que je dois à l'amabilité de M. D. Pavloff, auquel j'adresse ici mes meilleurs remerciements.

En faisant réagir 6 grammes de tétraméthyléthylène bouillant à 72-74° sur 4 grammes d'acide acétique en présence du chlorure de zinc, nous avons obtenu une heure après 3 grammes d'éther acétique de *diméthylisopropylcarbinol*, bouillant à 143-145° et ayant une odeur qui rappelle celle des éthers acétiques des alcools tertiaires butylique et amylique. Cette réaction se passe de la même façon avec le triméthyléthylène, isobutylène et le méthyléthyléthylène asymétrique. Nous continuons les recherches avec les autres hydrocarbures de la série éthylénique et acétylique, et nous nous proposons de répéter les expériences de Béhal et de Desgrez (2) en présence du chlorure de zinc pour étudier l'influence de ce dernier sur la vitesse de l'éthérification.

N° 123. — A propos d'une note de M. Hantzsch sur l'éther carbacétylacétique; par **M. P. GENVRESSE.**

Au sujet d'un travail que j'ai fait paraître (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **24**, p. 4), sur l'éther acétylacétique, M. Hantzsch (*Ber.*, 1892, p. 1310), rappelle qu'il a émis l'hypothèse que l'acide chlorhydrique agit sur l'éther acétylacétique comme l'acide sulfurique (*Liebig's annalen*, t. **222**, p. 1). Il ajoute que Mme Polonowska a publié (*Ber.*, **19**, p. 2402) que l'éther soi-disant carbacétylacétique $C^8H^{10}O^3$ n'est autre chose que l'éther mésitène-lactone-carbonique $C^{10}H^{12}O^4$.

(1) *Comptes rendus*, t. **114**, p. 676.

Je dirai de nouveau que Mme Polonowska et moi nous n'avons pas opéré de la même manière, et que d'un autre côté, pour établir l'identité des deux réactions, elle s'est servi d'un composé ammoniacal que M. Hantzsch regarde lui-même comme instable.

J'ai comparé avec le plus grand soin l'éther mésitène-lactone-carbonique de M. Hantzsch, et l'éther carbocétylacétique de M. Duisberg, et je les ai trouvés complètement différents ; j'ajouterai qu'en répétant les expériences de M. Hantzsch, je n'ai pas retrouvé son acide homomésaconique, mais deux acides complètement différents et que ces résultats sont ceux de MM. R. Anschutz, P. Bendix et W. Keip (*Liebig's annalen*, t. 259, p. 148).

Je terminerai en disant que M. Cloëz, en se plaçant dans les conditions que j'ai décrites, a retrouvé l'éther carbacétylacétique, et qu'il m'a autorisé à le publier.

N° 124. — Faits pour servir à l'histoire de la gomme arabique ; par M. A. BÉCHAMP.

Des pouvoirs rotatoires de la gomme arabique, de l'acide gummique et des dérivés nitriques de la gomme. — Plusieurs motifs m'ont déterminé à m'occuper de la gomme et de l'exacte détermination de son pouvoir rotatoire.

Braconnot appelait *xyloïdine* les composés insolubles plus ou moins explosifs qu'il obtenait en faisant réagir l'acide nitrique fumant sur l'amidon, sur la gomme, sur la cellulose, les considérant ainsi comme étant le même corps. Cela n'a pas lieu de surprendre si l'on se reporte à l'époque où il écrivait. Alors, et même plus tard, on admettait sans aucune difficulté la métamorphose de certaines substances organiques l'une dans l'autre sous des influences chimiques variées. Par exemple, Schleiden prétendait que l'acide sulfurique métamorphosait le ligneux en amidon, parce que dans certaines conditions il voyait, sous l'influence de cet acide, le ligneux se colorer en bleu par la teinture d'iode. C'est ainsi que Berzélius lui-même, croyait à la facile transformation d'une matière albuminoïde en une autre et que récemment, M. Duclaux croyait à la conversion de la caséine en albumine par le seul contact de l'eau. En fait, lorsque Schoenbein fit connaître le coton-poudre, on fit bien des hypothèses concernant la constitution chimique de ce corps, sauf une, celle qui consiste à y admettre la persistance virtuelle du groupement de la cellulose.

Ce préambule est pour m'excuser de présenter à la Société chimique un travail sur une question qui n'est plus à l'ordre du jour, mais qui l'était à l'époque déjà lointaine où il a été commencé.

Quoi qu'il en soit, les faits que j'ai à faire connaître sont encore, en grande partie, ou nouveaux ou inédits et capables de jeter quelque jour sur certaines difficultés nées de l'étude de la gomme par quelques savants.

Le premier motif de mon insistance à déterminer exactement le pouvoir rotatoire de la gomme arabique a été la nécessité de le comparer à celui de sa combinaison, je veux dire de ses combinaisons avec l'acide nitrique, comme j'avais comparé les pouvoirs rotatoires des dérivés nitriques de la fécule à celui de la fécule elle-même et celui de la pyroxyline à celui de la cellulose du coton.

Mais ceci demande quelque éclaircissement.

J'avais démontré que la pyroxyline n'est point un dérivé nitré comparable à l'acide nitrobenzoïque, par exemple, mais qu'elle possédait le caractère des nitrates ; par substitution inverse, j'avais réussi à en reproduire la cellulose avec tous ses caractères, et constaté que cette même pyroxyline était inactive comme la cellulose elle-même soit sous sa modification soluble, soit sous l'insoluble. De plus, j'avais cru pouvoir conclure de l'analyse de la pyroxyline comme de sa réduction en coton, que sa molécule était le double de celui de la fécule.

Je démontrai ensuite que la fécule pouvait former deux dérivés nitriques, possédant également le caractère des nitrates et pouvant par substitution inverse, reproduire la matière amylacée, mais sous sa modification soluble.

Il résulte de ces faits, que la xyloïdine de Braconnot, avec la fécule, était un dérivé de la matière amylacée et, avec le coton, un dérivé de la cellulose.

Restait la xyloïdine de gomme. Comme pour la fécule, j'avais obtenu deux dérivés nitriques avec la gomme arabique, et ces dérivés avaient la même composition élémentaire que ceux de la fécule ; mais l'analogie s'arrêtait là, car la fécule dextrogyre produit des dérivés également dextrogyres, tandis que la gomme que je savais lévogyre donna les deux dérivés nitriques l'un et l'autre dextrogyres, mais avec des pouvoirs rotatoires bien moindres que ceux des dérivés correspondants de la fécule. Pour fixer les idées, voici d'abord un abrégé des faits relatifs aux dérivés nitriques de la matière amylacée et à leurs pouvoirs rotatoires.

En équivalents, voici les formules que je leur attribuais :

Fécule mononitrique..... $C^{12}H^{9}O^{9},AzO^{5}$
Fécule dinitrique..... $C^{12}H^{8}O^{8},2AzO^{5}$

Le pouvoir rotatoire de la fécule soluble obtenu de la fécule

elle-même ou provenant de la réduction des dérivés nitriques est :

$$[\alpha]_j = +212°.$$

Le pouvoir rotatoire de la fécule mononitrique est :

$$[\alpha]_j = +156°,6,$$

celui de la fécule dinitrique :

$$[\alpha]_j = +131°,5 \text{ (1)}.$$

La gomme mononitrique et la dinitrique ont respectivement la même formule que les fécules nitriques correspondantes. Leurs pouvoirs rotatoires ont été donnés par les déterminations suivantes :

Gomme mononitrique, en solution alcoolique :

$$\alpha_j = +0°,96, \quad l = 2, \quad v = 45^{cc}, \quad p = 0^{gr},766, \quad [\alpha]_j = +28°,2,$$

celle d'une autre préparation :

$$\alpha_j = +3°,84, \quad l = 2, \quad v = 44^{cc},5, \quad p = 3^{gr},686, \quad [\alpha]_j = +23°,2.$$

Gomme dinitrique, en solution alcoolique :

$$\alpha_j = +5°,04, \quad l = 2, \quad v = 60^{cc}, \quad p = 6^{gr},7, \quad [\alpha]_j = +22°,56.$$

Les formules des deux dérivés nitriques de la fécule et de la gomme me paraissaient fixer la grandeur de la molécule de la fécule et de la gomme à $C^{12}H^{10}O^{10}$ car je n'avais pas pu obtenir de dérivés nitriques d'une autre composition, tandis que la composition de la pyroxylyne obligeait, pour la cellulose, à conclure à la molécule $C^{24}H^{20}O^{20}$ à cause de $C^{20}H^{15}O^{15}(AzO^5)^5$.

Ainsi les fécules nitriques et les gommes nitriques sont exactement isomères. Mais il y a dans les grandeurs respectives des pouvoirs rotatoires des deux dérivés nitriques de la gomme, comparés à ceux des deux dérivés correspondants de la fécule, une anomalie inexpliquée, c'est que, tandis que le pouvoir rotatoire de la fécule dinitrique est moindre que celui de la mononitrique, sensiblement dans le rapport de la quantité d'acide nitrique qu'elle contient en plus, celui de la gomme dinitrique peut égaler celui de la mononitrique, lequel est variable; c'est aussi que les pouvoirs rotatoires des fécules nitriques sont de même sens que celui de la fécule et que ceux des gommes nitriques sont de sens contraire à celui de la gomme.

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 3e série, t. 64, p. 311.

Le fait que les pouvoirs rotatoires des gommes nitriques sont de sens contraire à celui de la gomme, pouvait être de même ordre que pour certaines substances dont le sens et l'intensité de la déviation dépend de la nature du dissolvant. Il pouvait donc se faire que la gomme qu'on en peut régénérer par substitution inverse fût lévogyre : or, on en obtient une substance qui dévie à droite.

En publiant les faits relatifs aux gommes nitriques (1) je m'étais promis d'en rechercher l'explication en étudiant plus attentivement la gomme et en recherchant si une autre substance voisine ne se comporterait pas comme elle.

Or, il se trouva que l'inuline, dont le pouvoir rotatoire est :

$$[\alpha]_j = -42°,$$

et qui produit un glucose lévogyre, peut produire l'inuline trinitrique $C^{12}H^7O^7(AzO^5)^3$ qui dévie à droite et dont le pouvoir rotatoire est :

$$[\alpha]_j = +13°,6 \text{ (2)}.$$

Le cas des gommes nitriques ne constitue donc pas un fait isolé et méritait d'autant plus une étude plus approfondie.

Au motif de déterminer le pouvoir rotatoire de la gomme s'en ajoutèrent d'autres dans la suite.

En premier lieu, c'était l'étude de l'influence que les moisissures nées des germes de l'air, la levure de bière et certains autres ferments exercent sur les solutions de la gomme; en second lieu, c'était la vérification ou la contradiction de certaines recherches entreprises en Allemagne après les miennes.

Biot et Persoz, plus tard Dubrunfaut, avaient reconnu que la gomme était lévogyre et j'avais fixé le pouvoir rotatoire de la gomme purifiée (l'acide gummique de M. Fremy) à environ — 36° pour la teinte sensible selon Biot. Or, selon M. Scheibler, l'*arabine* (acide gummique, acide arabique) est bien lévogyre, mais son pouvoir rotatoire est variable d'un échantillon à l'autre, ce qui tiendrait, selon ce savant, à ce que les gommes arabiques du commerce sont des mélanges formés au moins de deux gommes différentes l'une lévogyre, l'autre dextrogyre. Selon ce même savant, la gomme arabique produit l'*arabinose* et selon M. Kiliani, aussi du galactose. Enfin, selon M. Scheibler, la gomme arabique

(1) Faits pour servir à l'histoire de la fécule, du ligneux, de la gomme, de la dulcite et de la mannite (*C. R.*, t. **51**. p. 255; 1860).

(2) Association française pour l'avancement des sciences (*Congrès du Havre*, 1877).

lévogyre produirait l'arabinose et la dextrogyre un sucre sirupeux ; et c'est parce que dans la gomme arabique la gomme dextrogyre prédominerait qu'elle fournit peu d'arabinose ; au contraire, la gomme de betterave, où la gomme lévogyre prédomine, fournit bien plus d'arabinose (1). Et ce n'est pas tout : selon M. Claessen, les gommes arabiques qui produisent l'arabinose seraient celles qui ne donnent pas d'acide mucique. Or, l'arabinose, que la levure ne fait pas fermenter, ne donne pas d'acide mucique.

Je discuterai ces manières de voir, qui sont en contradiction absolue avec mes recherches antérieures à celles-là, publiées en 1877, au congrès du Havre, de l'Association française pour l'avancement des sciences.

Quoi qu'il en soit, c'est en recherchant la cause des variations du pouvoir rotatoire de la gomme et de l'acide gummique qu'on en extrait, que je suis arrivé à cette conclusion que la gomme appelée arabique ou Sénégal est toujours et uniquement lévogyre.

Pour fixer les idées, je dirai que j'ai étudié les variétés de gommes commerciales appelées gomme arabique, gomme Sénégal, fournissant, quand on les oxyde par l'acide nitrique, dans les même conditions de concentration de cet acide, sensiblement la même quantité d'acide mucique, soit environ 12 à 15 0/0.

Cela posé, je propose de n'appeler *arabine* que le principe immédiat extrait de ces gommes qui fournissent de 12 à 15 0/0 d'acide mucique. A mes yeux, ce n'est qu'à ce prix qu'on peut entreprendre de faire des observations comparables entre elles et ne prêtant pas à confusion.

Eh bien, après avoir examiné un grand nombre d'échantillons dans ces conditions, je n'en ai jamais rencontré de dextrogyres. Mais ces échantillons pouvaient n'être lévogyres qu'accidentellement, la gomme n'étant point, par hypothèse, un principe immédiat homogène, ni, en fait, de même origine botanique. En effet, ce que l'on appelle gomme arabique provient de plusieurs espèces d'acacias : *acacia vera*, *arabica*, *adansonii*, *vereck*, *gummifera* et *decurrens ;* toutes les sortes étant vendues sous le nom de gomme arabique et provenant du Sénégal. Il peut donc se faire qu'il y ait quelque différence entre deux échantillons et que cette différence se traduise par l'inégalité du pouvoir rotatoire s'exerçant vers la gauche. Mais à cette inégalité il y a une autre cause que l'origine botanique. Je démontrerai, en effet, que la gomme

(1) Supplément au *Dictionnaire de Würtz* et *Manuel de M. Beilstein.*

Sénégal la mieux caractérisée par sa forme, sa structure n'est point un principe immédiat, car elle contient naturellement une substance albuminoïde de l'ordre des zymazes. Mais si la présence constante de cette substance était capable de m'expliquer pourquoi deux échantillons de cette gomme naturelle n'ont pas le même pouvoir rotatoire, elle n'expliquait pas pourquoi en étant privée, ce pouvoir resté lévogyre pouvait pourtant être variable. En effet, l'acide gummique est bien un principe immédiat ; ses dissolutions dévient à gauche le plan de polarisation, mais il faut prendre certaines précautions pour l'obtenir d'un pouvoir rotatoire invariable ou constant.

Du pouvoir rotatoire de la gomme Sénégal. — Pour le déterminer il ne faut pas se servir de la gomme séchée à 130° ; en effet, j'ai observé que, selon la durée de la dessiccation, les nombres obtenus pour le même échantillon pouvaient notablement différer. Je procède comme ceci : la dissolution de la gomme, décolorée au noir animal si cela est nécessaire, bien limpide, est observée au polarimètre; 10 centimètres cubes de cette solution sont évaporés à siccité et le résidu séché à 130° jusqu'à poids constant. La pesée étant faite, la matière est incinérée pour la détermination des cendres. On obtient ainsi les nombres qui permettent de calculer le pouvoir rotatoire par la formule de M. Berthelot :

$$[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}.$$

On peut même calculer ainsi deux pouvoirs, celui de la gomme en totalité et l'autre, cendres déduites. Voici un exemple pour la gomme en totalité :

$$\alpha_j = -7°,17, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc}, \quad p = 1^{gr},3 \quad [\alpha]_j = -27°,6.$$

Cet échantillon de gomme laissait 3,15 0/0 de cendres. En soustrayant de p la quantité proportionnelle $0^{gr},041$ de cendres il vient $p' = 1,259$ et $[\alpha]_j = -28°,4$.

J'ai fait ainsi beaucoup de déterminations ; le pouvoir le plus élevé a été, cendres déduites, —36° pour un échantillon qui laissait 3,2 0/0 de cendres ; le plus bas, dans les mêmes conditions, —22°,9 pour un échantillon qui laissa 2,14 0/0 de cendres.

De ces faits il résulte que dans les études sur la gomme, lorsqu'on a à tenir compte du phénomène rotatoire, il y a nécessité de déterminer, pour chaque cas, le pouvoir rotatoire de l'échantillon sur lequel on opère. J'en présenterai prochainement des exemples.

Du pouvoir rotatoire de l'acide gummique ou arabine. — Je l'ai

d'abord préparé par le procédé de M. Fremy. Pour obtenir des résultats comparables et sensiblement identiques les plus élevés, il faut, le mucilage de gomme étant additionné d'un excès d'acide chlorhydrique et le mélange bien intime, se hâter de précipiter, en broyant au pilon dans un mortier, par une grande quantité d'alcool à 90°. La masse réduite en poudre en présence de l'alcool est ensuite lavée à l'alcool sur le filtre; ce lavage enlève bien la totalité de l'acide chlorhydrique. Le précipité essoré est séché sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire. Le rendement est toujours notablement inférieur au poids de la gomme employée, cendres déduites.

Pour déterminer le pouvoir rotatoire il ne faut pas non plus opérer la dessiccation préalable à 130°; il faut procéder comme pour la gomme naturelle. Voici, comme exemple, deux déterminations faites sur deux échantillons différents de gomme Sénégal.

$$\alpha_j = -11°,3, \quad l = 2, \quad v = 11^{cc},4, \quad p = 1^{gr},84 \quad [\alpha]_j = -34°,96.$$

Les cendres déduites pesaient $0^{gr},013$; soit 0,75 0/0.

$$\alpha_j = -7°,47, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc}, \quad p = 1^{gr},13, \quad [\alpha]_j = -33°,1,$$

Les cendres étaient absolument négligeables. Pour la préparation on avait employé un très grand excès d'acide chlorhydrique fumant.

Mais on n'obtient des pouvoirs rotatoires aussi élevés qu'en opérant comme je l'ai dit. Si on laisse l'acide chlorhydrique plus longtemps en contact avec la gomme, l'acide gummique obtenu ne possède plus le pouvoir rotatoire le plus élevé; la substance paraissant identique peut en avoir un incomparablement moindre, comme dans l'exemple suivant :

$$\alpha_j = -5°,69, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc}, \quad p = 1^{gr},64, \quad [\alpha]_j = -17°,4.$$

L'acide chlorhydrique pouvant exercer une action transformatrice pendant la préparation, il pouvait se faire que les résultats, même lorsque le contact avait été aussi peu prolongé que possible, fussent entachés de cette cause d'erreur. J'ai donc cherché un autre moyen de purification.

Essai de purification par la soude caustique.— J'avais démontré que la fécule, bouillie avec une dissolution médiocrement concentrée de potasse caustique, dégageait de l'ammoniaque et que, contrairement à ce qu'assuraient les auteurs, l'alcali ne transformait pas la matière amylacée en dextrine, mais que, même après une ébullition très prolongée, on pouvait l'en extraire avec toutes

ses propriétés et son pouvoir rotatoire normal. J'espérais qu'il en serait de même de la gomme.

50 grammes de gomme Sénégal la plus pâle sont dissous dans 200 grammes d'eau et soumis à l'ébullition après une addition de 15 grammes de soude caustique solide. Il se dégage de l'ammoniaque; l'ébullition est maintenue aussi longtemps que ce dégagement a lieu. La liqueur avait beaucoup bruni; étendue d'eau pour faire environ 300 centimètres cubes; elle est alors légèrement sursaturée par l'acide acétique et précipitée par l'alcool, en fractionnant. Les précipités lavés à l'alcool sont colorés ; mais leurs solutions aqueuses sont aisément décolorées par le noir animal.

Les pouvoirs rotatoires des précipités successifs ont été les suivants :

$$[\alpha]_j = -39°,1, \quad -46°, \quad -44°,9.$$

Dans une autre opération dont l'ébullition avait été moins prolongée un terme du fractionnement avait donné

$$[\alpha]_j = -27°,8.$$

Les liqueurs alcooliques de ces traitements ont été distillées. Le résidu de la distillation a été concentré afin de séparer, par cristallisation, l'acétate de soude. Les eaux-mères, décolorées au noir animal, déviaient faiblement à gauche le plan de polarisation, et contenaient une petite quantité de matière organique se comportant encore comme la gomme.

Cette expérience semble démontrer que l'alcali caustique, indépendamment du dégagement d'ammoniaque, témoin de la destruction de la matière albuminoïde de la gomme, exerce quelque action transformatrice sur l'acide gummique. On ne peut donc pas s'en servir comme d'un moyen de purification. Mais ce qu'elle démontre incontestablement c'est que la gomme est lévogyre dans toutes ses parties.

Quoi qu'il en soit, cette expérience m'a suggéré d'employer l'acide acétique pour l'extraction de l'acide gummique.

Extraction de l'acide gummique par l'acide acétique. — Je me suis d'abord assuré que l'acide acétique ne modifiait point, ou ne modifiait que lentement la gomme. En effet, une solution de gomme additionnée d'acide acétique qui produisait une déviation de — 5°,28, donnait la même déviation après plus d'une heure et demie de chauffe à 80-90°, en tube scellé.

Cela posé, un mucilage un peu épais de gomme Sénégal est

additionné d'acide acétique cristallisable de façon à obtenir un mélange assez fluide pour pouvoir être filtré. Le liquide filtré, un peu visqueux, est alors additionné d'une plus grande quantité d'acide acétique cristallisable; la gomme se sépare alors en un magma blanc, lequel, si on a ajouté assez d'acide, peut être réduit en poudre en broyant au pilon; la matière jetée sur un filtre y est lavée avec le même acide. La masse égouttée est alors redissoute dans l'eau, en mucilage, et précipitée par un grand excès d'alcool; la matière réduite en poudre est enfin lavée complètement à l'alcool, essorée et mise à sécher sur l'acide sulfurique.

L'acide gummique ainsi purifié laisse, à l'incinération, à peine $0^{gr},5$ 0/0 de cendres. Deux préparations, avec des échantillons différents ont donné :

(I) $\alpha_j = -4°,87$, $l = 2$, $v = 10^{cc}$, $p = 0^{gr}695$, $[\alpha]_j = -35°$,

(II) $\alpha_j = -3°,16$, $l = 2$, $v = 10^{cc}$, $p = 0^{gr},452$, $[\alpha]_j = -34°,96$.

Ces résultats, confirmatifs de ceux obtenus avec l'acide chlorhydrique après la moindre durée du contact, conduisent donc à admettre que le pouvoir rotatoire de l'acide gummique ou arabine est voisin de

$$[\alpha]_j = -35°.$$

Pour donner une idée de l'influence prolongée de la chaleur pendant la dessiccation à 120-130°, un acide gummique, celui-là même dont le pouvoir rotatoire était — 34°,96, a été chauffé jusqu'à poids constant à 130°. La matière pesée se trouva totalement soluble dans l'eau; la solution qui avait un aspect jaunâtre, filtrée, bien limpide a donné :

$$\alpha_j = -3°,34, \quad l = 2, \quad v = 29^{cc}, \quad p = 1^{gr},465, \quad [\alpha]_j = -33°,05.$$

Caractères de l'acide gummique et modifications que la chaleur lui fait subir. — Je considère comme acide gummique pur l'acide obtenu avec le pouvoir le plus voisin de — 35°. Un tel produit a pour caractère que la dissolution aqueuse, contenant 5 à 7 0/0 de matière, supporte l'addition d'un volume d'alcool à 94° égal au sien sans donner de précipité. Le mélange louchit seulement et se conserve ainsi pendant longtemps; mais il suffit d'y ajouter une très petite quantité d'acétate d'ammoniaque pour que la gomme se précipite aussitôt complètement.

Mais l'acide gummique qui possède ce caractère possède-t-il aussi les mêmes propriétés que dans la gomme naturelle avant tout traitement? c'est ce qu'il s'agissait de bien établir pour être

assuré que les acides employés n'y ont opéré aucune transformation.

Il résulte d'abord des expériences rapportées que la gomme Sénégal est réellement une substance naturellement lévogyre en elle-même et dans le principe immédiat homogène qu'on en isole.

Cela posé, on sait que la gomme Sénégal ne réduit pas le réactif cupropotassique; il en est de même de l'acide gummique. Mais le phénomène est précédé d'un autre phénomène qu'il importe de signaler.

La solution de gomme Sénégal, de concentration convenable, ajoutée au réactif de Fehling, donne lieu à la formation d'un précipité bleuâtre en magma volumineux, tandis que la liqueur surnageante se décolore. Si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition le précipité semble se redissoudre. La solution de l'acide gummique donne pareillement lieu à ce précipité bleuâtre et si l'on ajoute un peu de potasse et que l'on chauffe à l'ébullition, le précipité semble aussi se redissoudre.

Les solutions de l'acide gummique rougissent assez vivement le papier de tournesol et cette réaction ne dépend pas de l'acide employé à sa préparation; car elles ne précipitent pas par le nitrate d'argent lorsque l'acide chlorhydrique a été utilisé.

Eh bien, les solutions de la gomme Sénégal rougissent aussi le papier de tournesol, faiblement, mais franchement.

La solution de l'acide gummique, absolument exempte d'acide chlorhydrique, chauffée au bain de chlorure de calcium, pendant deux heures sous la pression ordinaire, ne précipitait plus le réactif de Fehling et le réduisait abondamment à l'ébullition. Il importait de s'assurer que le pouvoir rotatoire avait changé.

Une solution de cet acide gummique dont la rotation était $\alpha_j = -5°,1$ a été chauffée en tube scellé, pendant huit heures à 106°. La rotation avait passé à droite $\alpha_j = +2°,8$. Bien entendu la liqueur ne précipitait plus le réactif de Fehling et le réduisait énergiquement. La solution chauffée ainsi paraissait être devenue plus acide.

La gomme Sénégal résiste mieux à l'action de la chaleur. Une solution de cette gomme dont la rotation était $\alpha_j = -7°$, a été chauffée à 106°, en tube séché, pendant quatorze heures. La rotation était devenue $\alpha_j = -6°,5$. Elle produisait d'ailleurs avec le réactif de Fehling le précipité bleuâtre en magma et ne le réduisait que d'une manière insignifiante à l'ébullition. La solution ne paraissait guère plus acide qu'avant l'action de la chaleur.

Il importait de mettre hors de doute le fait que l'action de la chaleur augmente l'acidité des solutions d'acide gummique.

60 centimètres cubes d'une solution contenant 18 0/0 de cet acide séché sur l'acide sulfurique et absolument exempte d'acide chlorhydrique, ont été chauffés en tube scellé pendant six heures au bain de chlorure de calcium à 106°.

60 centimètres cubes de la même solution, rougie par le tournesol, ont exigé 19^{cc},05 d'une eau de baryte titrée pour la ramener au bleu.

Après la chauffe il a fallu 20^{cc},2 de la même eau de baryte pour ramener au bleu la solution rougie par le tournesol.

Or, 1 centimètre cube de la solution barytique équivalait à 0^{gr},01519 de SO^3HO.

	SO^3HO.
Après la chauffe l'acidité de l'acide gummique équivalait donc à.....	0,30684
Avant la chauffe l'acidité de l'acide gummique équivalait donc à.....	0,28937
Différence : augmentation de l'acidité.....	0,01747

Il est donc certain que l'action de la chaleur a pour effet d'altérer la gomme et d'en augmenter l'acidité. D'ailleurs, j'ai eu soin de constater que la solution de l'acide gummique qui avant la chauffe se comportait à l'égard du réactif de Fehling comme je l'ai dit, ne le précipitait plus après et le réduisait énergiquement.

Il est ainsi démontré que la chaleur détermine quelque transformation dans l'acide gummique, soit pendant qu'on en opère la dessiccation, soit surtout quand on chauffe sa solution aqueuse; dans ce dernier cas, la modification se trahit par un changement de propriétés, comme de ne plus précipiter le réactif de Fehling, d'en opérer la réduction, et de dévier à droite le plan de polarisation.

On comprend maintenant pourquoi, quand on veut déterminer avec un peu d'exactitude le pouvoir rotatoire de l'acide gummique il est nécessaire de procéder comme je l'ai fait.

La gomme sénégal ou arabique est donc naturellement lévogyre; si quelques savants ont trouvé l'acide gummique dextrogyre ne serait-ce pas que, ne connaissant pas ces faits, ils ont fait leurs déterminations sur quelque produit déjà modifié? Quoi qu'il en soit, je montrerai par d'autres expériences que les conclusions de mon travail actuel doivent être conservées comme l'expression de la réalité expérimentale.

Remarques à propos des pouvoirs rotatoires des gommes nitriques. — La gomme étant lévogyre, produit deux dérivés nitriques également dextrogyres comme le dérivé nitrique de l'inuline. Or, on ne peut pas admettre une action transformatrice de l'acide nitrique sur la gomme ou sur l'inuline dans les conditions où se produisent ces dérivés, car la combinaison s'y accomplit évidemment comme dans les cas des dérivés nitriques de la fécule et de la cellulose. Dans ces cas-là les rendements sont tels que la théorie l'exige et on arrive sensiblement à la même conclusion pour la gomme. Si donc les dérivés nitriques de la gomme sont dextrogyres et qu'on ne peut pas supposer une action transformatrice exercée par l'acide nitrique fumant, il faut en chercher l'explication dans un autre ordre de phénomènes.

Pour fixer les idées, considérons l'influence exercée par l'acide sulfurique sur la fécule et sur la cellulose en présence de l'eau, et comparons-la à celle qu'il exerce sur la gomme dans les mêmes conditions.

Dans la saccharification par l'acide sulfurique, la fécule subit plusieurs modifications avant de devenir glucose ; en même temps le pouvoir rotatoire décroît. Il se forme d'abord de la fécule soluble $+212°$, puis une dextrine $+180°$ et d'autres dextrines dont la dernière $+125°$ et enfin le glucose $+57°$; bref, la rotation va de droite à gauche sans atteindre zéro.

La cellulose sous l'influence de l'acide sulfurique, dans certaines conditions, devient d'abord cellulose soluble qui est inactive ; il se forme ensuite une dextrine $+80°$ et enfin le même glucose que pour la fécule $+57°$. La cellulose passe donc de zéro à droite pour atteindre un maximum et décroître ensuite, allant vers la gauche sans atteindre zéro.

Or, Biot et Persoz avaient constaté que la gomme soumise en solution aqueuse à l'action de l'acide sulfurique, à l'ébullition, se modifiait et que la rotation passait insensiblement de gauche à droite. C'est ce que j'ai aussi trouvé ; par exemple une solution qui donnait $\alpha_j = -1°,5$, après deux heures d'ébullition, donna $+5°,6$. Il ne se produit point de glucose ordinaire, mais une série d'autres produits dont j'aurai à parler.

Relativement au phénomène rotatoire, la gomme sénégal se comporte donc d'une manière analogue à la fécule et à la cellulose ; et il n'y a là rien d'étonnant : le phénomène étant continu dans ces substances.

La considération de ces faits n'expliquait donc pas pourquoi le pouvoir rotatoire des dérivés nitriques de la gomme arabique

est de signe contraire à celui de la substance génératrice. L'explication il faut la chercher ailleurs. Peut-être se trouvera-t-elle dans certaines observations de Dubrunfaut, qui méritent d'être tirées de l'oubli et que j'ai vérifiées avant de les connaître.

Il fallait démontrer d'abord que si les gommes nitriques sont dextrogyres, elles le sont uniquement en tant que combinaisons particulières et non par quelque influence personnelle de l'acide nitrique.

La gomme arabique ou la sénégal dissoute dans l'acide nitrique étendu, dans les conditions où les composés nitriques ne se produisent pas, dévie à gauche et la déviation dans ce sens se conserve longtemps à froid. Une observation faite dans les conditions suivantes, démontre qu'en solution nitrique la gomme conserve sensiblement son pouvoir rotatoire. En effet, la gomme étant dissoute à l'état de mucilage, est additionnée de trois à quatre fois son poids d'acide nitrique ordinaire, ensuite le mélange est étendu d'assez d'eau pour pouvoir filtrer.
Trouvé :

$$\alpha_j = -4°,08, \quad l = 2, \quad v = 71^{cc}, \quad p = 5^{gr},5, \quad [\alpha]_j = -26°,3.$$

Ce qui est à peu près le pouvoir rotatoire de la gomme naturelle. Mais la dissolution étant abandonnée à elle-même, à la température ordinaire, se modifie peu à peu et la déviation passe à droite.

L'acide nitrique se comporte donc à l'égard de la gomme comme les acides chlorhydrique et sulfurique, pourvu que le phénomène d'oxydation ne survienne point.

Il en est encore ainsi quand on dissout la gomme dans l'acide nitrique plus concentré (3 p. d'acide à 36° Baumé et 1 p. d'eau). La dissolution dévie à gauche, puis la déviation passe à droite et si l'on chauffe, l'oxydation survient et de l'acide mucique se produit. On obtient ainsi de 12 à 15 grammes d'acide mucique pour 100 de gomme et une nouvelle liqueur : or, celle-ci dévie à gauche.

Dubrunfaut avait observé les mêmes faits, relatifs à la production de l'acide mucique, avant moi et avait poussé l'observation plus loin. Voici ses remarques :

Par l'action de l'acide nitrique sur la gomme, disait-il, le pouvoir rotatoire devenu droit, diminue d'intensité pendant la formation de l'acide mucique; ce pouvoir passe ensuite à gauche et devient ce qu'il était pour la gomme non altérée ; ensuite, pendant qu'il se forme de l'acide oxalique, la rotation diminue de nouveau, sans cesser toutefois d'être dirigée à gauche. Et Dubrunfaut pensait

qu'il était probable que dans l'action de l'acide nitrique sur la gomme, comme sur le sucre de lait, l'acide mucique provient de la même substance active vers la droite ; que l'acide oxalique, au contraire, dans la gomme, provient d'une substance déviant à gauche, tandis que dans le sucre de lait cet acide oxalique provient d'une substance dextrogyre.

Quoi qu'il en soit de ces observations de Dubrunfaut, il ne résulte pas moins de ses expériences, comme des miennes, que la gomme est une molécule complexe, ce qui rossortira encore avec plus de force d'une prochaine étude sur la saccharification de la gomme arabique par l'acide sulfurique.

Je suis donc porté à croire, d'accord avec Dubrunfaut, que la molécule de la gomme est constituée par des termes lévogyres et dextrogyres. L'hypothèse étant admise, l'explication du fait que les gommes nitriques sont dextrogyres découlerait de la théorie de M. Guye. Dans ces composés, l'acide nitrique serait lié, par substitution, au terme ou aux termes dextrogyres et déterminerait ainsi la rotation à droite de la molécule primitivement lévogyre.

C'est là une question fort intéressante qui mériterait d'être approfondie, et qui étendue à l'inuline rendrait compte du fait non moins remarquable que l'inuline lévogyre produit un dérivé nitrique dextrogyre.

N° 125. — Recherches sur le nickel et le cobalt ; par MM. M. LACHAUD et Ch. LEPIERRE.

Dans une précédente communication, nous avons décrit l'action du bisulfate d'ammoniaque sur les sels de fer (*C. R.*, 11 avril 1892). Nous décrivons aujourd'hui les corps obtenus avec le nichel et le cobalt.

Nickel. — 1° 3 $(SO^4Ni)2SO^4Am^2$. — En traitant le sulfate de nickel anhydre ou hydraté, le carbonate ou l'oxyde, par cinq ou six fois son poids de SO^4AmH fondu, on voit dès le début se former un précipité cristallin, de tétraèdres jaune foncé. On cesse le chauffage, on décante la majeure partie du sulfate d'ammonium, on broie le produit avec très peu d'eau en faisant suivre de lavages à l'alcool fort, en répétant l'opération jusqu'à élimination complète de toute impureté. Ce lavage doit être fait très rapidement, car le produit s'hydrate avec une telle énergie que, en présence d'un peu d'eau, il se produit un dégagement de chaleur. Il peut même déshydrater l'alcool à 95°. Cette hydratation fournit le *sel de Ni et Am* de la série magnésienne qui cristallise d'abord,

les eaux-mères renferment du sulfate de nickel ordinaire. Chauffé, il donne SO^4ONi anhydre et amorphe, puis de l'oxyde vert au rouge sombre.

2° *Sulfate de nickel* (octaédrique). — En continuant le chauffage du sel précédent au sein du sulfate, il se transforme en octaèdres réguliers, constituant le sulfate de nickel anhydre décrit récemment par M. Klobb, et obtenu en abandonnant au rouge, dans un creuset un mélange de sulfate de nickel et de sulfate d'ammoniaque. Ce sel se sépare facilement, soit par volatilisation des sels ammoniacaux, soit par lavages à l'eau. Il est jaune serin, de densité 3,67 à 20° hydratable peu à peu, insoluble dans l'alcool fort.

3° *Sulfate de nickel* (fers de lances). — Si dans la préparation précédente on augmente la proportion de SO^4H^2 nécessaire pour donner le bisulfate d'ammoniaque, par exemple 100 grammes SO^4Am^2 et 100 grammes SO^4H^2 à 66°, et que l'on fasse réagir sur 50 grammes de sulfate de nickel, on obtient de suite des cristaux allongés en fuseau, ou en fers de lances, à arêtes courbes. — Il ne se forme pas de sel double intermédiaire. Ce sel est d'un jaune plus pâle que le sulfate octaédrique. Son analyse, effectuée par les procédés ordinaires correspond sensiblement à la formule SO^4Ni.

Cobalt. — Les résultats obtenus sur le cobalt, dans les mêmes conditions qu'avec le nickel sont identiques. Nous obtenons ainsi :

1° $3SO^4Co.2SO^4Am^2$. — Se précipite de suite, en chauffant un sel de cobalt dans le bisulfate. Le bain est coloré en bleu, mais la dissolution n'est pas complète. On a ainsi des cubooctaèdres cramoisis, très hydratables.

2° SO^4Co (octaèdres). — Analogue au produit obtenu par M. Klobb. Obtenu dans le bisulfate ou dans le bisulfate avec excès de sulfate d'ammoniaque. Densité 3,65. Soluble peu à peu dans l'eau.

3° SO^4Co (fers de lances). — Obtenu en présence d'un excès de SO^4H^2. Couleur plus claire que celle des octaèdres. Densité 3,66. Soluble peu à peu dans l'eau.

Oxydes. — Comme pour le fer, nous avons constaté qu'en chauffant les sulfates cristallisés, nous obtenons les oxydes sous la même forme que les sulfates. Seulement pour le cobalt, il est difficile d'éviter la présence d'oxydes intermédiaires.

La densité augmente en même temps que la forme reste la même et que SO^3 se dégage. Ainsi, les sulfates de nickel ayant 3,67 de densité, nous donnent deux oxydes de nickel ayant sensiblement même densité 6,67 et 6,70. Le nickel provenant de la

réduction de l'oxyde octaédrique se présente sous la même forme que cet oxyde.

Pour élucider le cas assez curieux de ces formes différentes des sulfates de nickel et de cobalt, nous avons cherché à nous rendre compte, suivant les conseils de M. Schutzenberger, si cette modification ne proviendrait pas d'une petite différence de composition.

Le sulfate à analyser, encore mélangé de sels ammoniacaux, est agité plusieurs fois avec de l'eau, lavé avec de l'alcool de plus en plus concentré, puis laissé en contact avec de l'alcool absolu, et séché enfin à 200°.

Nous suivons alors la méthode indiquée par M. Baubigny. Tout d'abord nous soumettons le sulfate placé dans une nacelle de platine, située elle-même au milieu d'un tube entouré de vapeurs de soufre à 410° environ, à un courant d'azote pur qui doit entraîner SO^4H^2 en excès s'il y en a.

Nons avons alors constaté qu'au bout de huit à quinze heures de chauffe, suivant les expériences,

1° Les sels ne contenaient pas trace d'ammoniaque.

2° Que 2gr,810 de sulfate d'ammoniaque étaient entraînés complètement après trois heures de chauffe à 400°.

3° Que SO^4Ni pur, imprégné de SO^4AmH avait repris son poids normal après deux ou trois heures de chauffe.

Les sulfates ainsi traités doivent être bien exempts des impuretés qu'ils pourraient contenir, H^2O, SO^4H^2, SO^4AmH. Les sulfates pesés le plus exactement possible nous ont toujours donné une perte de poids, mais les quantités sont variables, de 0,1 millième à 23 millièmes. Ceci doit provenir probablement d'une légère hydratation superficielle ou de traces de sulfate d'ammoniaque. La variation des résultats dont nous donnons plus loin le tableau, et qui se produit sur des échantillons différents du même produit, nous empêche de pouvoir tirer aucune conclusion de ces différences.

Mais il restait à constater si ces sulfates ainsi parfaitement purifiés avaient même formule. Nous avons alors calciné, avec les précautions indiquées par MM. Baubigny et Schutzenberger, les sulfates au rouge sombre, nous avons obtenu ainsi NiO, puis nous avons vérifié le résultat par la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Pour le cobalt, la difficulté qu'il y a d'avoir avec certitude un oxyde de cobalt bien défini, nous force à réduire directement l'oxyde de cobalt par l'hydrogène.

Nous constatons alors que les corps purifiés par ce chauffage *à 440° ont*, pour les sels en fer de lance, conservé un excès d'acide

sulfurique, puisqu'ils ne donnent pas la quantité voulue d'oxyde de nickel, ou de cobalt.

Voici le tableau des résultats obtenus :

SUBSTANCES.	POIDS TRAITÉ.	Perte à 410°. (en millièmes).	SO^3 excès (par. NiO.Ni.Co) en millièmes.	
SO^4Ni octaèdres.....	4,7919	1,2	0,6	
SO^4Ni — autre préparation.	2,6500	0,1	0,14	
SO^4Ni fers de lances.....	2,6415	23,1	5,0	Moyenne 5,06 soit 5 millièmes.
SO^4Ni — même préparation	2,4665	22,3	5,4	
SO^4Ni — autre préparation.	3,0500	12,1	4,8	
SO^4Co octaèdres.....	2,8721	1,1	0,5	
SO^4Co fers de lances.....	3,1231	4,1	6,0	

Nous voyons ainsi que pour les octaèdres, les pertes de poids correspondent à des excès d'acide sulfurique variables et insignifiants, nous concluons ainsi que SO^4Co et SO^4Ni octaédriques correspondent bien aux sulfates normaux. Mais, au contraire, pour les cristaux en fer de lance, nous trouvons un excès d'acide sulfurique aussi constant qu'il peut l'être dans ce cas, les chiffres 5,0; 5,4; 4,8 étant sensiblement les mêmes, et correspondant à un excès de 5 millièmes en SO^3. Il en est de même pour le cobalt.

Nous pensons que la différence de forme cristalline tient à cette présence constante de 5 millièmes d'acide dans les sels en fer de lance, et comme cet acide a résisté à quinze heures de chauffe à 410° dans un courant d'azote, cet excès doit être retenu chimiquement et faire en quelque sorte partie de la molécule.

N° 126. — Action du sulfate d'ammonium sur le verre : par MM. M. LACHAUD et Ch. LEPIERRE.

Dans nos expériences sur l'action du sulfate d'ammonium fondu sur différents corps, nous avons remarqué que la partie des baguettes de verre, servant d'agitateurs, plongée dans le sulfate devenait peu à peu opaque. Le verre conservait son poli et avait l'apparence de la porcelaine.

Nous eûmes alors l'idée de soumettre différentes espèces de verre à l'action du sulfate d'ammonium. Dans nos expériences le bain était constitué par du sulfate acide d'ammonium obtenu par fusion d'une molécule de Am^2SO^4 et d'une molécule H^2SO^4 (point de fusion environ 130°) ; en continuant à chauffer, le sulfate acide se décompose en acide sulfurique, ammoniaque, sulfite d'ammonium, etc.

Verre ordinaire de sodium et calcium. — Nous avons d'abord étudié les transformations éprouvées par un verre ordinaire de soude et chaux et pour cela nous avons employé des baguettes de verre de 5 millimètres de diamètre, en ayant le soin de ne faire servir que la même baguette à une même série d'expériences, pour pouvoir comparer plus rigoureusement les résultats. La densité de ce verre était de 2,47 à 16°. L'analyse a donné en moyenne :

SiO^2	67.0
Na^2O	22.1
CaO	7.9
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	2.8

Les baguettes coupées en fragments de 2 centimètres environ, ont été soumises à l'action du sulfate acide d'ammonium en grand excès, renouvelant celui-ci quand il était évaporé et pesant de temps en temps le verre bien lavé à l'eau bouillante pour en déterminer la perte de poids. Le verre perd, en effet, peu à peu, de son poids en se transformant en un produit blanc ; tout en gardant sa forme et son poli extérieurs ; il est facile de suivre les effets du bain en coupant les baguettes à différents moments, et on voit alors que l'attaque se fait de la périphérie au centre, par zones bien marquées. La transformation s'opère lentement et sa rapidité dépend de l'espèce du verre ; ainsi le verre de soude et chaux est complètement modifié après soixante heures de chauffe ; nous verrons que le verre de Bohême et le cristal s'attaquent au contraire bien plus lentement encore.

Plus la perte de poids augmente et plus la résistance diminue ; si bien que le verre encore peu attaqué et recouvert seulement d'une couche blanche est pratiquement aussi résistant à la rupture que le verre initial ; il a alors l'aspect de la porcelaine. Quand la perte de son poids est près de son maximum le verre se réduit au contraire facilement en poudre sous la pression du doigt ; en plus le verre est déjà devenu complètement blanc qu'il perd encore de son poids sous l'action du sulfate. Le verre très attaqué est poreux et happe à la langue.

La perte finale pour le verre de sodium et calcium a été de 22 0/0.

Dans le but de déterminer quels sont les éléments qui disparaissent, nous avons fait un grand nombre d'analyses dont nous transcrirons ici quelques-unes.

La densité du verre modifié diminue :

Verre primitif (de soude et chaux) densité	2.47 à 15°
Verre modifié (perte 21.3 0/0) densité	2.30 —

Qualitativement il est facile de vérifier ques les vapeurs du sulfate d'ammonium entraînent une grande quantité de sodium ; les eaux de lavage du verre en renferment aussi. Mais l'analyse quantitative montre mieux le sens du phénomène. Ainsi un verre ayant perdu 17,2 0/0 de son poids renfermait pour 100 :

SiO^2	81.1
Na^2O	8.2
CaO	8.0
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	2.5

Si nous rapportons cette analyse au poids du verre modifié (82,8 0/0) et que nous comparions avec la composition de celui-ci, nous voyons que la perte importante est représentée par la soude, et que au contraire la chaux, l'oxyde de fer ne perdent que très peu de leur poids ; la proportion de silice ne change pas.

	VERRE PRIMITIF.	VERRE MODIFIÉ.	
		Calculé avec 82.8 % de produit modifié.	Perte (17.2 %).
SiO^4	67.0	67.1	+ 0.1
Na^2O	22.1	6.8	−15.3
CaO	7.9	6.7	− 1.2
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	2.8	2.1	− 0.7
	99.8	82.7	−17.1

Voici un autre exemple pour un verre ayant perdu 21,5 0/0 de son poids ; le tableau résume les résultats de l'analyse et la comparaison :

	VERRE PRIMITIF.	VERRE MODIFIÉ.		PERTE (21.5 %).
		Pour 100.	Pour 78.5 de produit modifié.	
SiO^2	67.0	85.3	66.9	− 0.1
Na^2O	22.1	2.5	2.0	−20.1
CaO	7.9	9.2	7.3	− 0.6
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	2.8	2.6	2.2	− 0.6
	99.8	99.6	78.4	−21.4

Ici encore c'est la soude qui subit la plus grande perte ; une action plus prolongée l'éliminerait complètement.

Verre de Bohême, de potasse et chaux. — Le verre employ était un verre de bonne qualité. Soumis à l'action du sulfate fondu il ne s'attaque que très lentement ; il faut une centaine d'heures pour qu'il devienne blanc et encore l'attaque n'est qu'imparfaite.

Voici les résultats comparatifs de l'analyse de ce verre et d'un produit modifié ayant perdu 12 0/0 de son poids.

	VERRE PRIMITIF.	VERRE MODIFIÉ.		
		Pour 100.	Calculé pour 88 % du produit modifié.	Perte (12 %).
SiO^2	71.5	81 0	71.3	— 0.2
K^2O	16.1	6.7	5.9	—10.2
Na^2O	0.6	traces	0.0	— 0.6
CaO	9.2	10.2	9.0	— 0.2
MgO	1.2	0.6	0,5	— 0.7
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	1,8	1.2	1.1	— 0.7
	100.4	99.7	87.8	12.6

Cristal. — Le cristal employé était de fabrication française. Soumis à l'action du SO^4AmH, il s'attaque peu à peu, mais très lentement. Ainsi après quarante heures de chauffe l'échantillon n'avait perdu que 1,65 0/0 de son poids. Nous avons fait l'analyse d'un produit chauffé deux cent cinquante heures environ et qui avait perdu 10 0/0 de son poids. Nous obtenons :

	CRISTAL PRIMITIF.	CRISTAL MODIFIÉ.		
		Pour 100.	Pour 90 du produit modifié.	Perte.
SiO^2	51.9	57.3	51.5	—0.4
PbO	36.2	40.0	36.0	—0.2
K^2O	10.3	2.4	2.1	—8.2
Na^2O	0.4	0.0	0.0	—0.4
$Fe^2O^3.Al^2O^3$	1.1	0.5	0.4	—0.7
	99.9	100.2	90.0	9.9

On voit donc que pour le verre de Bohême et le cristal la trans-

formation est du même genre que dans le cas du verre ordinaire ; c'est surtout l'alcali, soude ou potasse, qui s'élimine ; l'oxyde de fer, l'oxyde de plomb, la chaux n'éprouvent que de petites pertes.

Le sulfate acide d'ammonium fondu modifie donc d'une façon sensible tous les verres en leur faisant perdre leur alcali, lequel peut même s'éliminer complètement si le chauffage est assez prolongé. Le produit obtenu blanc est donc du silicate de calcium ou de plomb, sorte de squelette du verre initial. Si l'attaque est peu profonde le verre tout en gardant sa forme et sa résistance prend l'aspect de la porcelaine. Peut-être y a-t-il là l'origine d'une application pour obtenir des verres opaques. Nous avons même cherché à transformer de petits objets de verre, mais comme dans les conditions où nous opérions, le chauffage était intermittent il en résultait la casse des objets. Il faudrait pouvoir chauffer une trentaine d'heures sans discontinuer.

Au point de vue chimique, le sulfate acide d'ammonium doit attaquer les alcalis en donnant du sulfate acide de sodium ou de potassium, lesquels sont ensuite éliminés soit par les lavages, soit par entraînement par les vapeurs du sulfate d'ammonium. Nous avons tenu à vérifier ce dernier point en chauffant des poids connus de sulfates de sodium, de potassium, de calcium purs au sein du sulfate acide d'ammonium ; dans le cas du sodium et du potassium, les sulfates neutres passent à l'état de bisulfates par la réaction :

$$2SO^4AmH + SO^4K^2 = 2SO^4KH + SO^4Am^2.$$

Il reste après évaporation des sels ammoniacaux, un résidu de sulfate acide, mais celui-ci est en quantité moindre que la quantité théorique ; il est facile avec une flamme de Bunsen promenée dans les vapeurs qui se dégagent d'y reconnaître la présence du sodium et du potassium mécaniquement entraînés. Voici une expérience :

8gr,7 de K^2SO^4 pur (correspondant à 13gr,6 de SO^4KH) sont chauffés dans une capsule de platine avec 58 grammes de SO^4AmH ; après disparition des sels ammoniacaux il reste 12gr,37 de SO^4KH ; la perte est donc de 1gr,23 de SO^4KH, ce qui correspond à 9 0/0 du SO^4K^2.

L'action du sulfate ammonique est donc bien manifeste.

Les sulfates des autres métaux essayés n'ont, au contraire, pas perdu sensiblement de leurs poids.

Des expériences du même genre ont été faites avec les chlorures alcalins chauffés avec un grand excès de chlorure d'ammonium et la perte de poids a été insignifiante ; la méthode d'analyse

des sels de potassium et sodium par élimination de tous les sels ammoniacaux, n'est donc pas fautive, si ces sels sont des chlorures ; il peut y avoir des pertes de matière si le sel ammoniacal est un sulfate.

Il était nécessaire d'établir quelle était l'action de l'acide sulfurique sur le verre, puisque ce produit est un des constituants du bain employé. Nous avons donc traité des baguettes de verre ordinaire par de l'acide sulfurique pur bouillant, renouvelé au fur et à mesure de l'évaporation ; après quarante heures de chauffe, 21^{gr},855 n'avaient perdu que 10 milligrammes, c'est-à-dire 0,05 0/0. On voit donc que le rôle du sulfate d'ammonium semble spécifique et cette action est d'autant plus curieuse qu'elle désagrège le verre à une température relativement basse.

N° 127. — Condensation du chlorobenzile avec le phénol et avec la mono- et la diméthylaniline ; par M. St. KEMPINSKI.

En prenant en considération la formule donnée par Boutlerow à la β-benzopinacoline, j'ai essayé d'obtenir ce corps par voie synthétique.

Pour cela j'ai essayé de me servir de la méthode de synthèse de Friedel et Crafts.

Partant du corps que Zinine (A., 119, 178), a nommé chlorobenzile, j'ai essayé de condenser celui-ci avec de la benzine en présence de $AlCl^3$, espérant que la réaction se passerait dans le sens suivant :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CCl^2\text{-}C^6H^5 + 2C^6H^6(AlCl^3) = 2HCl + C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}.$$

J'ai dû abandonner ces essais parce que le corps s'était décomposé déjà au bain-marie, et il s'était produit une résinification.

J'ai essayé ensuite de faire la condensation au moyen du $ZnCl^2$,H^2SO^4, etc., mais sans succès.

Au contraire, par la condensation du chlorobenzile avec le phénol et avec la mono- et la diméthylaniline en présence d'un peu de $ZnCl^2$, j'ai obtenu des résultats meilleurs : avec le phénol, j'ai obtenu un corps rouge, qui n'était cependant pas une matière colorante ; la diméthylaniline a donné une combinaison bleue, qui tirait sur coton mordancé, enfin la monométhylaniline, un colorant vert.

La condensation avec le phénol était faite de la manière suivante :

J'ai chauffé au bain-marie 27 grammes de chlorobenzile avec la

quantité nécessaire de phénol (2 mol.) jusqu'au point de fusion du premier (60-65°).

Ensuite j'ai ajouté environ 3-5 grammes de $ZnCl^2$ fondu. La masse se boursouflait et commençait à dégager de l'acide HCl.

J'ai continué à chauffer jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. J'ai pulvérisé le produit obtenu (après l'avoir refroidi) et je l'ai lavé avec de l'eau acidulée pour le débarrasser du $ZnCl^2$. Le phénol en excès était chassé par un courant de vapeur d'eau. On peut aussi dissoudre le produit séparé du chlorure de zinc dans la potasse caustique diluée et filtrer le chlorobenzile. On fait passer alors un courant d'acide carbonique dans le liquide filtré jusqu'à saturation insuffisante, de manière à laisser tout le phénol en solution, tandis que le nouveau corps est précipité sous la forme de flocons rouges.

On le purifie en le dissolvant après dans la potasse caustique et en précipitant par CO^2 ou par les acides chlorhydrique, acétique, etc. On lave le précipité avec de l'eau, on le sèche et on le reprend par l'alcool absolu.

Je n'ai pas réussi à l'obtenir à l'état cristallin. Ensuite je l'ai purifié en le dissolvant dans la benzine et en précipitant par la ligroïne. Après avoir répété cette opération plusieurs fois, j'ai obtenu une poudre fondant vers 93°.

Le corps obtenu est probablement une dioxybenzopinacoline formée d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CCl^2\text{-}C^6H^5 + 2C^6H^5OH = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^4OH\\ C^6H^4OH\end{matrix} + 2HCl.$$

L'analyse a donné les chiffres suivants :

(I) $0^{gr},1630$ de substance ont donné $0^{gr},4895$ de CO^2 et $0^{gr},0820$ d'eau ;

(II) $0^{gr},1812$ de substance ont donné $0^{gr},5520$ de CO^2 et $0^{gr},0895$ d'eau ;

soit en centièmes :

	Calculé pour $C^{26}H^{20}O^3$.	Trouvé.
C	82.10	81.85
H	5.26	5.52

Propriétés. — Le corps obtenu est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans la ligroïne, mais très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc., ainsi que dans les alcalis caustiques.

C'est une poudre rouge, qui ne paraît pas posséder de propriétés colorantes.

La condensation avec la diméthylaniline a été faite dans les mêmes conditions : 27 grammes de chlorobenzile étaient chauffés

avec 2 molécules de diméthylaniline et 3 grammes $ZnCl^2$. La masse fond, se colore aussitôt en bleu et se solidifie après refroidissement. Pour la purifier, je l'ai dissoute dans l'eau et je l'ai séparée du chlorobenzile; la diméthylaniline excédante était chassée par la vapeur d'eau et la solution refroidie était additionnée de sel marin.

Il s'est précipité alors une poudre bleue que j'ai séchée et traitée par l'alcool absolu. Le corps se dissout dans l'alcool avec une coloration bleue, tire sur la laine et sur coton mordancé.

J'ai opéré de même pour la monométhylaniline; j'ai obtenu une matière colorante verte qui teint le coton directement.

L'étude de ces corps n'est pas encore terminée.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 128. — Action du phosphore sur le cuivre; par M. GRANGER.

Tous les produits décrits sous le nom de phosphure de cuivre et préparés par l'action du phosphore sur le cuivre sont des corps le plus généralement d'aspect métallique et non cristallisés. Leur composition, de plus, ne correspond à aucune formule.

Espérant être plus heureux, j'ai repris l'étude de ces composés et j'ai pu préparer un nouveau phosphure défini et cristallisé.

Berzélius le premier avait décrit un composé désigné sous le nom de protophosphure de cuivre; on l'obtenait par l'action directe du cuivre et du phosphore. Sa formule ne répondait pas, d'après les analyses de Berzélius, à la formule qu'on lui assignait.

MM. Champion et Pellet reprirent la question beaucoup plus tard et parvinrent à préparer un phosphure répondant à la formule Cu^2P^2.

Enfin tout récemment, M. Moissan, faisant réagir le phosphore sur le cuivre maintenu au rouge sombre, a obtenu un produit de composition différente, dont il s'est servi pour préparer le trifluorure de phosphore.

En opérant à une température plus élevée, mais voisine de la fusion du cuivre, Abel réussit à préparer un nouveau composé moins riche en phosphore que les précédents : sa formule est Cu^3P.

J'ai repris l'étude de ces divers corps et voici les résultats de mon travail.

(Le métal était chauffé dans une nacelle, placée dans un tube que traversait un courant de vapeur de phosphore, entraînée par un gaz inerte).

Le cuivre n'est attaqué par le phosphore que vers 400°, encore l'attaque n'est-elle que superficielle. En élevant la température, sans toutefois dépasser 600°, on arrive à transformer le cuivre intégralement en phosphure de cuivre; mais le produit de la réaction ne contient guère plus de 29 à 30 0/0 de phosphore; sa composition n'est représentée par aucune formule simple; elle est intermédiaire entre Cu^2P^2 et Cu^3P^2 et fort voisine de celle du corps décrit par M. Moissan.

On obtient ainsi un corps gris d'acier, brillant, fragile, mais fort instable; il se dissocie facilement à la température même de sa préparation. En supprimant l'action du phosphore, mais en continuant le courant gazeux, on entraine du phosphore et la teneur en phosphore du produit peut baisser de 8 à 10 0/0,

En élévant de nouveau la température jusqu'à la température de la fusion du cuivre, on obtient le phosphure décrit par Abel, mais en continuant l'action du phosphore sur ce corps, la composition change : la teneur en phosphore augmente et l'on voit se former de petits cristaux brillants, gris d'acier.

L'analyse donne pour leur composition :

	Théorie.	Trouvé.
P.....	16.34	16.19
Cu.....	83.66	83.28
	100.00	99.47

ce qui correspond à la formule Cu^5P^2.

Ce sont des prismes hexagonaux présentant les faces *p* et *m*, avec des modifications b^1.

Ils sont fort durs et se ternissent aux émanations sulfureuses, ils brûlent dans le chlore et se transforment en phosphate de cuivre quand on les chauffe au contact de l'air. L'acide nitrique les dissout facilement.

Calcinés dans un gaz inerte, ils perdent du phosphore et l'on a comme résidu le phosphure d'Abel Cu^3P.

Enfin en opérant à plus haute température, vers 1500°, le cuivre n'absorbe plus que fort peu de phosphore; le phosphure préparé à cette température ne contient plus guère que 9 0/0 de phosphore, Il se rapproche ainsi du bronze phosphoré décrit par MM. de Ruolz, Montchal et de Fontenay.

On voit en résumé que le cuivre se combine au phosphore en donnant des composés très divers, suivant la température à laquelle on opère.

Je terminerai en indiquant une méthode très simple et très

rapide pour préparer de grandes quantités de phosphure de cuivre contenant au moins 20 0/0 de phosphore.

On prend un creuset de terre au fond duquel on place du phosphore, on recouvre d'un tét en terre percé de trous et l'on remplit le reste du creuset avec du cuivre en lames. Pour 200 grammes de cuivre, il faut prendre 50 de phosphore. On place le creuset ainsi préparé dans une grille percée d'un trou par lequel passe le fond du creuset; la grille doit être à peu près à la hauteur du tét.

On recouvre d'un laboratoire de fourneau et l'on entoure le creuset, muni de son couvercle, de charbons ardents. Le cuivre s'échauffe et le phosphore se volatilise; quand il cesse de se dégager l'opération est terminée. On trouve dans le creuset une masse friable, d'aspect métallique, ayant gardé la forme du cuivre employé.

Chauffée au rouge, elle dégage du phosphore en laissant comme résidu du phosphure moins riche.

Il est important pour réussir de ne pas trop élever la température, sans quoi on s'exposerait à fondre le phosphure et à le décomposer.

N° 129. — Sur le phosphure de mercure; par M. GRANGER.

Le mercure est sans action sur le phosphore : les deux vapeurs peuvent être chauffées sans qu'il y ait combinaison; après refroidissement on retrouve les deux corps condensés séparément. A la pression ordinaire ou en tubes scellés les résultats sont les mêmes.

Les auteurs sont en désaccord sur les produits qu'ils ont obtenus, de plus les méthodes qu'ils ont employées ne donnent que des produits amorphes fort impurs.

J'ai songé à faire réagir les combinaisons halogénées du phosphore sur le mercure et cette méthode essayée sur d'autres métaux m'a donné des résultats que je publierai plus tard. En chauffant entre 275° et 300° en tube scellé un mélange à poids presque égaux (un excès de mercure donne de meilleurs résultats) de mercure et d'iodure de phosphore, par exemple, 16 grammes du premier contre 14 grammes du second, on obtient au bout de dix heures de chauffe environ, de l'iodure de mercure et du phosphure de mercure. Les proportions que j'indique sont celles exprimées par la formule suivante, qui semble rendre compte de la réaction :

$$5Hg + 4P^2 = P^4Hg^3 + 2HgI^2.$$

On ouvre les tubes, on les casse, on les débarrasse le plus pos-

sible de l'iodure de mercure qui souille le corps et on termine par des lavages à l'iodure de potassium.

On obtient ainsi de beaux cristaux d'aspect métallique et fort brillants. Ils se brisent facilement en donnant une poussière brun-rougeâtre; réduits en lames minces ils sont rouges par transparence.

Ces cristaux appartiennent au système rhomboédrique; ils présentent les faces p et a^1, combinées avec un prisme hexagonal.

Inaltérable à froid, le phosphure se décompose sous l'influence de la chaleur en mercure et en phosphore.

Il s'enflamme au contact de l'air, quand on le chauffe; projeté à la température ordinaire dans un flacon de chlore, il y brûle. Réduit en poudre fine et mélangé à du chlorate de potassium, il détone sous le choc du marteau.

L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent point, mais il se dissout aisément dans l'eau régale.

On peut également le préparer en faisant passer de l'iodure de phosphore entraîné par un courant gazeux sur le mercure métallique; le produit est malheureusement sublimé avec de l'iodure de mercure dont il est difficile de le séparer.

L'analyse donne pour sa composition

	Trouvé.	Théorie.
P.....	16.77	17.13
Hg.....	83.32	82.87
	100.09	

ce qui correspond à la formule Hg^3P^4.

N° 130. — Sur le changement de signe du pouvoir rotatoire; par M. J.-A. LE BEL.

Dans ces derniers temps, la théorie stéréochimique, ainsi que la loi des changements de signe du pouvoir rotatoire, ont été l'objet de plusieurs attaques (1); j'ai répondu à une partie d'entre elles (2); je discuterai seulement ici la critique la plus essentielle, qui se trouve résumée ainsi : « La stéréochimie ne répond qu'en apparence au principe fondamental de M. Pasteur, attendu que la position respective des groupes monovalents ne fixe pas le sens du pouvoir rotatoire. » Or il importe de mettre en lumière une

(1) Colson, *Comptes rendus*, t. **114**, p. 176 et 417.
(2) *Loc. cit.*, p. 304.

confusion fondamentale de deux choses d'ordre essentiellement différent : M. Pasteur s'est contenté d'affirmer que le pouvoir rotatoire est lié à une constitution dissymétrique de la molécule ; M. van t'Hoff et moi, développant cette idée, avons montré que cette dissymétrie est due à la présence de quatre radicaux monovalents différents, unis à un même carbone appelé asymétrique. Or, le principe pasteurien, même précisé de cette façon, ne permet de prévoir ni le signe ni la grandeur du pouvoir rotatoire ; il n'indique que son existence seulement. En effet, quand Van t'Hoff et moi disons qu'un radical différent d'un autre exerce une action différente sur la lumière, nous n'affirmons qu'une seule chose, à savoir, que l'action de ce radical est une fonction quelconque de son poids moléculaire. Par conséquent, cette fonction pourrait être périodique sans que nos idées en soient modifiées ; mais il pourrait arriver alors que l'action exercée par un radical tel que l'éthyle tombât sur un maximum de la fonction périodique et celle du propyle sur le minimum suivant ; le propyle exercerait donc un effet optique moindre que l'éthyle, ce qui serait juste l'inverse de ce que M. Guye a observé. Cela montre avec évidence que la loi énoncée par ce chimiste n'est pas du tout, comme M. Colson l'a cru, une conséquence nécessaire de la stéréochimie telle que M. van t'Hoff et moi l'avions conçue.

Il existe entre la manière de voir de M. van t'Hoff et la mienne des différences théoriques assez importantes et qui ont été également mal comprises ; je me permets d'en dire quelques mots : le rôle des radicaux monovalents unis au carbone asymétrique étant démontré expérimentalement, on devait se demander quelle était la forme géométrique des molécules, telles que le méthane de la formule générale $A\equiv M^4$, A étant un atome tétravalent et M un atome monovalent.

M. van t'Hoff et son école admettent que la molécule est absolument rigide et que ses dérivés de substitution possèdent exactement la même forme géométrique ; dès lors l'existence d'un seul dérivé mono- et bisubstitué exige que le méthane ait la forme d'un tétraèdre régulier.

Au contraire, je pense que l'*existence du pouvoir rotatoire* dans les corps saturés prouve seulement que l'*ordre général* des *atomes* reste invariable, mais rien n'empêche d'admettre que la molécule subisse des déformations angulaires après chaque substitution, et même on peut concevoir un certain jeu entre les atomes, pourvu qu'il ne soit pas assez grand pour qu'ils puissent changer de place entre eux. Dès lors le méthane peut n'être pas un tétraèdre

régulier et néanmoins n'avoir qu'un seul dérivé mono- et bi-substitué.

Quant aux forces qui maintiennent les atomes d'hydrogène du méthane à leur position respective, l'école de M. van t'Hoff les suppose issues de quatre pôles placés sur l'atome de carbone et orientés vers les sommets d'un tétraèdre régulier; au contraire (1), d'accord avec M. Mendelejeff, je pense que les valences n'expriment que les forces les plus importantes qui unissent les atomes, que chacun d'entre eux réagit sur son voisin et que, suivant la distance où ils se trouvent, il y aura attraction ou répulsion. La force attractive, qui n'est autre que l'affinité, se changerait, à une distance plus rapprochée, en une force répulsive qui est du même ordre que la force qui empêche les gaz de se comprimer suivant la loi de Mariotte et donne lieu au phénomène de *covolume* de van der Vals.

Il y aurait donc autour de chaque atome une surface fermée sur laquelle l'attraction est nulle et au dedans de laquelle il y a répulsion, et on comprend qu'ils arrivent à se caler réciproquement. La *stabilité interne* de la molécule devient applicable *en dehors* de l'*hypothèse des pôles*.

J'ai cherché à tirer des résultats cristallographiques des deux hypothèses. De même que les associations appelées macles tendent à ramener les cristaux vers des formes simples, les molécules qui s'assemblent pour former le cristal ne peuvent pas donner lieu à des formes d'un ordre de symétrie plus compliquée; il en résulte que si les molécules du corps $A \equiv M^4$ sont des tétraèdres réguliers, ce corps devrait cristalliser dans le système cubique.

Au contraire, si on suppose que les forces qui se développent entre les atomes de la molécule sont fonction de la distance, on arrive à des conclusions inverses. L'action de l'atome tétravalent, qui est prédominante, aura uniquement pour effet de maintenir les atomes monovalents sur une sphère, dont leurs réactions réciproques ne les écartent que faiblement. Si on néglige cet écart, le problème se simplifie suffisamment pour que l'on puisse calculer la condition que doivent réaliser les répulsions entre les atomes M qui sont représentés par F(R) pour qu'ils se distribuent au sommet du tétraèdre inscrit; cette condition, c'est que R étant le côté du tétraèdre, on ait :

$$\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3}{2}}\,F(R) + \frac{3}{8}\,F'(R) < 0,$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **3**, p. 788.

condition qui est satisfaite s'il y a une répulsion décroissante avec la distance, mais qui ne l'est pas s'il y a attraction décroissante avec la distance. Or, nous avons lieu d'admettre que les sphères répulsives sont du même ordre que les covolumes, et dès lors l'on se trouvera dans le cas de l'attraction entre les atomes monovalents ; la forme d'équilibre de la molécule ne sera pas le tétraèdre régulier, et l'on peut prévoir que le *cristal ne sera pas toujours cubique.*

J'avais déjà cité deux cristaux de corps analogues au méthane et qui diffèrent certainement du cube, à savoir, le bromure d'étain, qui est doué d'une double réfraction très intense, et le bromure de carbone, dont on a pu traiter une plaque sur un pointement octaédrique qui indiquait un cristal biaxe. Les iodures de silicium et d'étain ont été décrits comme cubiques ; cela peut arriver soit parce que leurs molécules sont des tétraèdres réguliers, soit parce qu'elles se groupent en une molécule cristalline régulière. Je n'ai pas examiné les cristaux de ces corps.

Iodure de carbone. — Ce corps avait été considéré comme cubique ; M. Gustawson avait publié une mesure d'angle de deux faces octaédriques inclinées à 108°,7′ ; or l'octaèdre régulier exige 109°,28′. Or cette différence est plus grande que les erreurs de mesure possibles.

M. Moissan ayant eu l'obligeance de me remettre quelques cristaux obtenus par volatilisation, ce dont je lui exprime ici ma reconnaissance, j'ai pu refaire les observations. Les cristaux sont nettement biréfringents ; les faces ne présentent, en général, qu'une image ; il est néanmoins assez difficile de trouver un cristal qui permette de mesurer également bien les trois angles d'inclinaison des faces octaédriques.

J'ai trouvé 108°,10′, 112°,38′ et 107°,48′ ; avec les deux premiers angles, on calcule les rapports d'axes $a : b : c = 1{,}006 : 1 : 1{,}064$. Le troisième angle calculé est 107°,40′ ; il n'y a donc pas un grand écart entre le calcul et l'observation (j'ai pourtant mesuré une fois 108°) De ces données je conclus que le cristal est orthorhombique, peut-être même quadratique ; il est *sûrement* très différent du cube parfait.

En résumé, l'existence de corps non cubiques de la formule $A \equiv M^4$ paraît indiquer que leurs molécules ont des formes plus compliquées que le tétraèdre régulier et semble confirmer les idées que j'ai exposées.

Il y a, du reste, une autre manière de vérifier la théorie, c'est

l'étude du pouvoir rotatoire des corps non saturés ; je poursuis en ce moment des expériences dans ce sens ; mais quoique j'aie observé des pouvoirs rotatoires sur les cultures de plusieurs d'entre eux (acides citraconique et mésaconitique), je ne puis en tirer des conclusions définitives, n'ayant pas encore réussi à isoler la matière active. Je remarquerai seulement que le pouvoir rotatoire que peut avoir le styrolène naturel ne serait nullement, comme le croit M. Colson, en désaccord avec mes idées théoriques ; au contraire, je cherche à confirmer sur des corps plus maniables le fait annoncé par M. Berthelot.

Quant à la question des changements de signe du pouvoir rotatoire, j'ai montré que la loi formulée par M. Guye n'est aucunement une conséquence nécessaire ni de la théorie du tétraèdre de M. van t'Hoff ni de mes propres idées, je n'ai donc pas à la défendre. Néanmoins, en raison de ce fait que les applications du principe de M. Pasteur sont non pas épuisées, mais limitées, un intérêt très grand s'attache aux expériences qui tendent à faire entrer la stéréochimie dans une voie nouvelle ; je dirai donc en quelques mots ce qui me semble définitivement acquis.

M. Guye a montré que dans les corps tels que l'acide tartrique, dont le carbone asymétrique est lié à la fois à un groupe OH et à un CO.OH, on fait changer à volonté le sens du pouvoir rotatoire en chargeant suffisamment un de ces deux groupes. Ce fait paraît général et restera acquis. Il prouve que l'influence d'un des groupes rattachés au carbone asymétrique n'est pas du tout une fonction périodique, mais qu'elle croît d'une façon continue avec le poids moléculaire. Cette notion importante, qui n'est nullement évidente *à priori*, est encore confirmée par ce fait qu'à mesure qu'on substitue des radicaux de plus en plus grands dans les corps actifs, le pouvoir rotatoire augmente ou diminue régulièrement. Par contre, il ne me semble pas démontré d'une façon absolue que l'action des radicaux du carbone asymétrique soit exactement proportionnelle au poids des atomes multiplié par leur distance à ce carbone : en premier lieu, les substances étudiées sont, en général, des corps organiques renfermant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène ; or, en général, l'effet d'un groupe ne devient prédominant que lorsqu'il renferme un carbone de plus que l'autre. De plus on est nécessairement frappé de voir les exceptions, que du reste M. Guye a signalées avec le plus grand soin, se produire de préférence quand l'effet optique d'un groupe carboné doit être contrebalancé par celui d'un groupe azoté ou oxygéné (amylamine, alcool amylique) ; cela pourrait, il est vrai, tenir à des questions

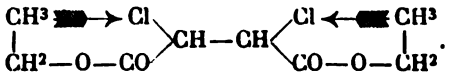
de bras de levier, comme pense M. Guye; mais il se pourrait aussi que les atomes n'agissent pas exactement en raison de leur poids et qu'ils aient, comme dans les phénomènes de réfraction observés par M. Brühl, des équivalents spéciaux. On a observé, par exemple, que l'oxygène de CO augmente la réfraction moléculaire plus fortement que celui de OH; or il semble se passer des choses analogues dans les phénomènes du pouvoir rotatoire, car l'alcool amylique lévogyre correspond à une aldéhyde dextrogyre; donc le groupe $CH^2.OH$ agit moins fort que le groupe CO.H.

La grande netteté des résultats fournis par l'étude des indices de réfraction tient évidemment à ce que les réfractions moléculaires sont indépendantes de la forme de la molécule; ainsi, par exemple, les corps isopropyliques et propyliques auront la même réfraction moléculaire, tandis qu'ils ont des pouvoirs rotatoires différents; cela montre de la façon la plus nette que la position des atomes joue un rôle dans le pouvoir rotatoire de la molécule.

Dans les calculs que l'on fait, on admet la liaison mobile, c'est-à-dire on suppose que le radical uni au carbone asymétrique est libre de tourner autour d'un axe dirigé vers ce carbone, et que son centre de gravité moyen est situé sur cet axe. Or, M. Vislicénus a fait voir que cette supposition est improbable et que, dans un grand nombre de cas, les radicaux prendront *la position la plus favorisée*, c'est-à-dire que les atomes électro-négatifs d'un radical viendront se placer en face des atomes électro-positifs de l'autre; par conséquent les centres de gravité des deux radicaux ne seront plus placés sur la ligne qui va du carbone asymétrique au premier carbone du radical. Dans les cas où la liaison n'est plus mobile (cas que nous connaissons imparfaitement), il y aura donc formation d'une espèce de chaîne fermée à laquelle la formule que M. Guye a donnée pour les corps ouverts ne peut plus s'appliquer, et nous devons nous attendre à rencontrer des exceptions apparentes à sa loi, mais qui sont parfaitement prévues dès l'instant que l'on sait qu'il y a rupture de la liaison mobile.

Je crois pouvoir signaler un fait de ce genre dans la chlorhydrine du tartrate d'éthyle. Ayant préparé ce corps par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther tartrique, je l'ai trouvé lévogyre, quoique le poids de l'atome soit inférieur à celui du radical $CO.O.C^2H^5$; or l'oxhydrile du tartrate d'éthyle est dans le même cas, et cependant ce corps est dextrogyre. Il y a donc là un changement de signe, en apparence contraire à la loi; mais il est extrêmement probable que l'affinité si énergique du chlore pour l'hydrogène a eu pour effet d'attirer une partie du radical carboné

qui renferme quatre liaisons mobiles ; la disposition du corps sera donc analogue à ce que représente la figure ci-dessous :



L'effet optique du chlore devra donc être augmenté par celui de la partie du radical qui penche de son côté, et il n'y a rien d'étonnant à ce que nous observions un changement de sens.

Je pense que dans le diacétyltartrate de potasse observé par M. Colson, il se passe quelque chose d'analogue ; mais ici on observe les pouvoirs rotatoires en solutions aqueuses, le phénomène peut donc encore se compliquer par l'hydratation et la dissociation de la molécule ; ce que l'on a de mieux à faire, c'est de ne pas discuter sur de pareils exemples.

Pour l'anhydride diacétyltartrique, nous savons, au contraire, d'une façon certaine qu'il rentre dans la classe des corps à chaîne fermée ; aussi peut-on prévoir exactement que les choses doivent se passer autrement que pour les corps ordinaires ; ceci fera l'objet d'un mémoire spécial de M. Guye.

En dernier lieu, je citerai la chlorhydrine de l'alcool amylique secondaire, dont j'ai repris l'étude à la demande de M. Guye. Cette réaction exige l'emploi du chlorure de phosphore. Le produit brut distillé marquait 2°,50′, et le chlorure d'amyle secondaire, séparé par l'eau des chlorures phosphoriques, marquait + 8° pour 5 centimètres (l'alcool lui-même était lévogyre). Il y a donc parallélisme entre les phénomènes qu'on observe sur l'alcool amylique *primaire* et *secondaire*.

Il sera nécessaire de rassembler une plus grande quantité de documents expérimentaux, en laissant de côté autant que possible les corps qu'on ne peut observer qu'en solution aqueuse. J'ai entrepris l'étude des changements de signe des dérivés du propylglycol, et M. Guye celle des amines secondaires et des dérivés lactiques.

N° 131. — Sur les acides indigotine tri- et tétrasulfoniques ; par M. P. JUILLARD.

Parmi les sulfoconjugués de l'indigotine, deux surtout ont été décrits avec certitude, ce sont les acides indigotinemonosulfonique (acide sulfo-purpurique) et indigotinedisulfonique ; ce dernier à l'état de sel sodique, n'est autre, comme on sait, que le carmin d'indigo.

En faisant réagir sur l'indigotine ou sur les acides indigotine

mono- et di-sulfoniques de l'acide sulfurique fumant en excès, j'ai reconnu qu'il se forme une matière colorante bien distincte du carmin d'indigo par ses propriétés tinctoriales; elle en diffère aussi par sa composition chimique à l'analyse; en effet, elle se montre constituée d'un mélange d'acides indigotine tri- et tétra-sulfoniques $C^{16}H^{7}Az^{2}O^{3}(SO^{3}H)^{3}$ $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{3}(SO^{3}H)^{4}$.

Voici comment on la prépare : on introduit peu à peu, à la température ordinaire, 20 grammes d'indigotine pulvérisée dans 500 grammes d'acide sulfurique fumant à 30 0/0 d'anhydride ; l'indigotine se dissout facilement en communiquant à l'acide une couleur bleu pourpre caractéristique ; vingt-quatre heures après, on verse prudemment le produit de la réaction dans de l'eau glacée, et on filtre la dissolution ; celle-ci, additionnée de ClNa, abandonne immédiatement des cristaux pailletés, rouge brunâtre, très lourds, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante ; purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau, ils donnent à l'analyse :

$H^{2}O$ ..... 21.10 %

0gr,2426 de matière perdent, par dissication à 115-120°, 0gr,512 ; la substance déshydratée renferme 13.36 0/0 de Na.

0gr,1914 ont fourni 0gr,08 de $SO^{4}Na^{2}$.

D'après la théorie $C^{16}H^{6}Az^{2}O^{3}(SO^{3}Na)^{4} + 10(H^{2}O)$ contient 21.17 0/0 d'eau, et le sel qui en dérive par déshydratation 13.76 de Na.

L'indigotinetrisulfonate de soude sec renferme 12.14 0/0 de Na.

La dissolution aqueuse de ces cristaux est précipitée par le chlorure de baryum ; il se forme une poudre bleu clair, presque insoluble dans l'eau ; lavée à l'eau distillée et séchée à l'air ambiant, elle donne à l'analyse :

$H^{2}O$ ..... 10.79 %

0gr,4152 de matière desséchée à 150° perdent 0gr,0448.

Le sel déshydraté renferme 31.29 0/0 de Ba ; 0gr,3704 ont donné 0gr,1972 de $SO^{4}Ba$.

L'indigotinetétrasulfonate de baryte hexahydraté contient 11.25 0/0 $H^{2}O$.

L'indigotinetétrasulfonate de baryte déshydraté contient 32.150/0 de Ba.

L'indigotinetrisulfonate de baryte déshydraté contient 29.250/0 de Ba.

Le sel de baryte hydraté, délayé dans de l'eau et traité par

l'acide sulfurique en quantité théorique se décompose en sulfate de baryte qui se précipite et en acide sulfonique qui passe en solution ; la dissolution filtrée et évaporée à siccité au bain-marie abandonne l'acide sulfonique sous la forme de croûtes noir bleuâtre qu'on purifie en les faisant cristalliser dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Il renferme :

S.....	20.19 %
Az.....	4.70

0gr,3108 de matière séchée à 110° ont donné 0gr,4512 de SO^4Ba ; 0gr,145 de matière séchée à 110° ont donné 6cc,1 d'azote à la température de 25° et à la pression de 762.

Pour l'acide tétrasulfonique, la théorie exige :

S.....	21.99 %
Az.....	4.10

Pour l'acide trisulfonique, la théorie exige :

S.....	19.12 %
Az.....	5.57

On voit que toutes ces analyses, sans exception, établissent la présence, à l'état de mélange, des acides indigotine tri- et tétrasulfoniques. Ces acides sont solubles dans l'alcool concentré et absolu, à froid et à chaud, assez solubles dans l'acide acétique cristallisable bouillant, peu solubles à froid ; leur dissolution aqueuse est précipitée par les chlorures et sulfates alcalins ; suivant la nature du sel, il se forme des sulfonates sodiques ou potassiques. Ils sont facilement attaqués par les oxydants; avec l'acide nitrique ou chrômique, on obtient un liquide jaune, précipité en rouge orangé par le chlorure de potassium, qui renferme vraisemblablement les acides isatinemono- et disulfoniques (1). Ces acides teignent, au bain-marie, la laine et la soie ; les teintures obtenues sont d'un bleu rougeâtre particulier.

Cette matière colorante est sans doute identique avec le bleu pourpré que M. Boilley (2) a préparé en chauffant de l'indigo avec du bisulfate de soude sec.

N° 132. — Transformation directe de l'aniline en nitrobenzène ; par M. PRUD'HOMME.

Les oxydants, tels que les chlorates, l'acide chromique, etc., en présence des acides minéraux, transforment l'aniline en noir d'ani-

(1) SCHLIEPER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 1, p. 120.
(2) *Dictionnaire de Wurtz*, t. 2, p. 97.

line, produit de condensation, dont la formule est un multiple de C^6H^5Az, et qu'on pourrait comparer à l'azobenzène.

L'eau oxygénée, dans ces conditions, donne aussi du noir d'aniline, comme l'a montré M. Ch. Lauth. En employant, avec l'eau oxygénée, l'acide acétique au lieu d'un acide minéral, Leeds a obtenu de l'azobenzène.

L'oxydation de l'aniline, en milieu alcalin (soude et ferricyanure de potassium), donne naissance à de l'hydrazobenzène, de l'azobenzène et de l'azoxybenzène : mais, on n'a pas observé la formation de nitrobenzène.

On peut pourtant arriver à ce dernier terme en se servant, comme oxydant, d'eau oxygénée en milieu neutre ou faiblement alcalinisé au moyen de la magnésie (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 7, p. 79.

On a employé les proportions suivantes :

Aniline	20gr
Eau oxygénée (12 vol.)	200
Eau	200

et chauffé au réfrigérant ascendant.

Les produits principaux de la réaction sont : le *paraamidophénol*, l'*azobenzène*, l'*azoxybenzène* et le *nitrobenzène*.

L'oxydation semble porter d'abord sur le groupe CH en para : le liquide se teinte au bout de peu de temps et donne, avec l'ammoniaque et le perchlorure de fer, les colorations violette et rouge pourpre, caractéristiques du paraamidophénol. L'action ne se fait du reste qu'assez lentement et la transformation de l'aniline, même après vingt-quatre heures de chauffe, est loin d'être complète.

Le nitrobenzène, qu'on sépare de l'aniline au moyen d'un acide, ne représente que 5 à 10 0/0 du poids primitif de celle-ci.

L'azobenzène et l'azoxybenzène ont été cristallisés dans l'alcool et fondaient à 68-70° et 36°.

L'oxydation ne semble pas porter à la fois sur les hydrogènes du noyau benzénique et sur le groupe AzH^2, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas directement de nitrophenols. Mais cette action peut avoir lieu, à un moment donné, sur le nitrobenzène formé, comme on l'a vérifié directement. Il se forme un mélange de *nitropyrocatéchines*, se colorant en vert par le perchlorure de fer, et en rouge pourpre par les alcalis et les terres alcalines. Le phénol lui-même, comme l'a montré M. Martinon (*Bull. Soc. chim.*, 1885, t. 43, p. 157), donne, avec l'eau oxygénée, de la pyrocatéchine, à côté d'un peu d'hydroquinone et de quinone.

Au lieu d'eau oxygénée, on peut employer le peroxyde de baryum. Dans ce cas, il se forme de l'azobenzène et du nitrobenzène, mais peu de produits phénoliques. On constate en même temps un dégagement d'ammoniaque, provenant probablement de l'action de l'hydrate de baryte, qui agirait sur le nitrobenzène comme l'hydrate de potasse (*Bull. Soc. chim.*, 1872, t. **17**, p. 64).

L'azobenzène et l'azoxybenzène, traités par l'eau oxygénée en milieu neutre ou faiblement alcalin, ne se transforment pas en nitrobenzène. Il faut donc admettre que le groupe AzH^2 de l'aniline se change directement en AzO^2. Cette transformation est assez intéressante, car on ne connaît qu'un procédé pour passer de l'aniline au nitrobenzène, celui de Sandmeyer, qui consiste à traiter le nitrate de diazobenzène, $C^6H^5.Az^2.AzO^3$, par l'hydrate cuivreux fraîchement précipité. Encore ferons-nous observer que le groupe AzO^2 du nitrobenzène ainsi obtenu ne provient pas du groupe AzH^2 préexistant dans l'aniline, dont l'azote s'est dégagé pendant la réaction.

(Laboratoire de M. Schützenberger au Collège de France.)

N° 133. — Sur quelques éthers de l'acide gallique et de l'acide dibromogallique; par M. Alexandre BIÉTRIX.

Dibromogallate d'éthyle $C^6Br^2(OH)^3COOC^2H^5$. — Nous avons essayé d'obtenir ce corps en suivant la méthode indiquée par M. Grimaux pour la préparation du gallate d'éthyle. Ce chimiste sature par un courant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide gallique. Le liquide saturé est évaporé au bain-marie à siccité, et le résidu est repris par l'eau bouillante; l'excès d'acide est alors neutralisé par le carbonate de calcium. La liqueur filtrée abandonne par refroidissement de longues aiguilles colorées en brun, qui sont purifiées par une ou plusieurs cristallisations dans l'eau.

Ce mode de préparation qui réussit fort bien avec l'acide gallique, ne donne pas un bon résultat avec l'acide dibromogallique beaucoup plus altérable. Le résidu de l'évaporation au bain-marie repris par l'eau bouillante, se décompose complètement au contact du carbonate de calcium. On ne réussit pas mieux en opérant l'évaporation dans le vide. L'éther formé par l'action du gaz chlorhydrique sur l'acide dibromogallique paraît se décomposer très facilement.

Nous avons réussi cependant à le préparer, en partant non pas de l'acide dibromogallique, mais du gallate d'éthyle. Sur ce corps obtenu par le procédé indiqué plus haut, nous avons fait agir le

brome en excès. La combinaison s'est effectuée facilement avec départ d'acide bromhydrique. Le résidu légèrement jaunâtre obtenu a été dissous dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par refroidissement sous forme de fines aiguilles, très légères, et transparentes. Ces aiguilles, séchées dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, deviennent opaques. Elles perdent une quantité d'eau correspondant à une molécule et dénuée d'*eau de cristallisation.*

Le dibromogallate d'éthyle fond à 137° sans altération. C'est un corps insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante l'alcool et l'éther; il se dissout dans le chloroforme, tandis que l'acide dibromogallique y est insoluble.

Avec les carbonates alcalins, l'ammoniaque et le perchlorure de fer il donne les mêmes réactions que l'acide dibromogallique. Avec le sous-acétate de plomb il donne un précipité blanc jaunâtre.

La composition de ce corps a été fixée par le dosage du brome et l'analyse élémentaire, voici le résultat que l'on a obtenu :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	30.23	30.33
Hydrogène	2.40	2.24
Oxygène	23.13	22.49
Brome	44.24	44.94
	100.00	100.00

Gallate de méthyle $C^6H^2(OH)^3COOCH^3$. — Nous l'avons préparé en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide gallique dans l'alcool méthylique. Le liquide saturé, évaporé à sec au bain-marie, est repris par l'eau bouillante et neutralisé par le carbonate de calcium. La liqueur filtrée laisse déposer par refroidissement de longues aiguilles légèrement colorées en vert, ressemblant beaucoup à celles de gallate monoéthylique.

Après purification au moyen de cristallisations répétées dans l'eau, ce corps est desséché dans le vide. Les aiguilles, transparentes avant la dessication, deviennent blanches et opaques; leur perte de poids dans le vide correspond à 3 molécules d'eau de cristallisation.

Le gallate de méthyle se ramollit à 102° et fond à 112° sans altération. Il est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther ; insoluble dans l'eau froide et le chloroforme.

Avec le perchlorure de fer il donne une coloration vert noirâtre.

Les solutions alcalines fournissent avec lui une coloration rouge. La solution éthérée de gallate de méthyle donne avec l'eau de baryte un précipité bleu, passant au vert, et que l'eau redissout complètement.

Les carbonates alcalins colorent en jaune la solution de gallate de méthyle et la liqueur laisse déposer au bout d'un certain temps un précipité jaune clair.

L'analyse élémentaire de ce corps a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	51.75	52.17
Hydrogène	4.60	4.34
Oxygène	43.90	43.49

Dibromogallate de méthyle $C^6Br^2(OH)^3COOCH^3$. — Nous l'avons préparé en triturant dans un mortier le gallate de méthyle avec deux fois son poids de brome.

La combinaison se fait avec départ d'acide bromhydrique. On dissout le résidu dans l'eau bouillante, et on obtient par refroidissement des aiguilles fines et soyeuses, qui perdent dans le vide leur transparence.

Ces aiguilles renferment une molécule d'eau de cristallisation. Le dosage du brome dans ce corps a fixé sa constitution

Poids de matière employée	0,2335
Bromure d'argent	0,255
Brome	0,1085
Brome	46.46 %

La formule $C^6Br^2(OH)^3COOCH^3$ exige :

Brome	46.8 %

Le dibromogallate de méthyle fond à 139° sans altération. Il est soluble dans l'alcool et l'éther à froid; l'eau, le chloroforme et la benzine le dissolvent, mais à l'ébullition.

(Travail fait au laboratoire de M. P. Cazeneuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 134. — Sur les matières gommeuses et les matières peptiques. Nouveau ferment organisé de la gomme du cerisier; par M. F. GARROS.

On a cru jusqu'à présent que l'arabine des gommes arabiques était identique à la matière organique de la partie soluble de la

gomme du cerisier, matière s'obtenant par les mêmes procédés que l'arabine.

Les deux réactions suivantes suffisent pour démontrer qu'elles sont absolument différentes : 1° dissolvez l'arabine avec juste assez d'eau pour qu'elle se détache difficilement du vase qui la contient, et, versez-la sur de l'acide sulfurique pur et aussi concentré que possible, au bout de quelques heures elle s'est changée en matière insoluble, susceptible de se dissoudre seulement à l'aide de bases ou de l'ébullition seule. Opérez de la même manière avec la matière organique correspondant à l'arabine de la gomme du cerisier, ce composé fournit une matière sucrée. Ces deux réactions accusent la même différence si l'on emploie les gommes arabiques brutes ou la gomme du cerisier; 2° autre réaction tout à fait caractéristique : l'arabine ou les gommes arabiques précipitent toutes abondamment par le sous-acétate de plomb ; tandis que la cérabine (j'appellerai dorénavant de ce nom-là la matière organique de la partie soluble de la gomme du cerisier, s'obtenant par les mêmes procédés que l'arabine) ou la gomme du cerisier ne donnent pas trace de précipité avec ce même réactif.

Cette confusion avait fait croire aussi que la matière insoluble, obtenue avec les gommes arabiques dans les conditions mentionnées plus haut, était identique à la cérasine (partie insoluble de la gomme du cerisier), parce qu'elles possèdent quelques propriétés physiques semblables; leur origine suffit déjà à démontrer le contraire, mais je citerai plus loin un fait établissant d'une façon incontestable cette différence.

En étudiant les propriétés de la cérasine, j'ai remarqué que lorsqu'on laisse de la gomme du cerisier avec de l'eau dans un flacon bien rempli et bouché par de la ouate, au bout de un mois et demi la gomme du cerisier est complètement dissoute, et, qu'il s'est formé au fond du vase un dépôt ayant toutes les apparences d'un ferment. En étudiant ce dépôt, j'ai pu constater que c'était un nouveau ferment azoté organisé, arborescent quand il est jeune, et, dont les articles, plus petits que ceux de la levure de bière, se détachent à l'état adulte et se montrent au microscope ou isolés ou groupés par deux ou un petit nombre. C'est ce ferment qui détermine la dissolution de la cérasine ; en effet, si on en ajoute, au préalable, à de la gomme du cerisier mise dans l'eau, la dissolution s'effectue plus rapidement, de même qu'elle est encore plus rapide si l'on ajoute en même temps du tartrate d'ammoniaque et si l'on chauffe entre 40 et 45°. L'acide chlorhydrique à 5 0/0 empêche la fermentation. Ce qui démontre encore la présence de ce

ferment dans la gomme, c'est l'effet de l'ébullition qui empêche la fermentation de se produire, malgré le temps, dans un flacon bouché avec de la ouate. Ne serait-ce pas alors ce ferment qui produit la gomme du cerisier, soluble d'abord lorsqu'elle s'écoule de l'arbre, aux dépens des matières mucilagineuses contenues dans l'arbre, et, ne serait-ce pas également des ferments à peu près identiques qui produisent toutes les gommes? Les expériences que je vais entreprendre avec lui le démontreront peut-être.

Je me servirai donc de l'action de ce ferment sur la cérasine qu'il dissout, pour apporter une preuve de plus à la différence de la cérasine et des gommes arabiques rendues insolubles par l'acide sulfurique. En effet, le ferment de la gomme du cerisier n'a aucune action dissolvante sur ces dernières.

Ce ferment dissout également la gomme du prunier.

On a souvent écrit aussi que l'arabine était identique à la pectine. Deux réactions suffisent pour démontrer que ce sont deux substances absolument différentes : 1° le sulfate ferrique produit avec l'arabine un abondant précipité ne se dissolvant pas dans la potasse, tandis que celui formé dans les mêmes conditions avec la pectine se dissout immédiatement dans le même réactif ; 2° j'ai dit dès le début, que, par l'action de l'acide sulfurique pur et concentré sur une solution épaisse d'arabine, celle-ci devient insoluble ; dans les mêmes conditions, la pectine fournit une matière sucrée. Cette matière sucrée que j'appellerai dorénavant pectinose se prépare aisément de la manière suivante : On prend des cossettes de betteraves, on les lave soigneusement, et on les chauffe pendant une heure à une température de 80 à 90° avec de l'eau contenant 5 0/0 d'acide chlorhydrique. La pectose se change en pectine soluble que l'on sépare par filtration ; en continuant à chauffer cette solution acidulée de pectine, celle-ci se transforme en matières pectiques et en pectinose. On précipite par le sous-acétate de plomb à la fois l'acide chlorhydrique et toutes les matières pectiques, de sorte qu'après filtration et traitement par l'hydrogène sulfuré, il reste une solution presque pure de pectinose que j'étudie.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Synthèse des minéraux crocoïse et mélanochroïte; C. LUEDEKING (*C. R.*, t. **114**, p. 544). — La synthèse de ces minéraux peut être accomplie lorsqu'on expose à l'air, pendant quelques mois, une solution de chromate de plomb dans la potasse placée dans un vase à fond plat. Par suite de la carbonatation de la potasse, il se dépose lentement un mélange de deux sortes de cristaux : le chromate neutre ou crocoïse CrO^4Pb, en prismes clinorhombiques, offrant de nombreuses facettes, un éclat adamantin et une couleur rouge-hyacinthe, et un chromate basique $2CrO^4Pb.3PbO$, la mélanochroïte ou phénicite, en tables rouge-cochenille, à éclat résineux, paraissant orthorhombiques, altérables à l'air en donnant une poudre jaune. Lorsqu'on emploie un grand excès de potasse concentrée, ce dernier chromate prend seul naissance ; au contraire, avec un excès de chromate de plomb additionné de chromate de potassium, la crocoïse s'engendre seule.

En exposant à l'air une lessive de potasse saturée de litharge, on obtient des cristaux d'un hydrate de plomb $2PbO.H^2O$, mais pas de carbonate de plomb. L. B.

Sur une méthode de séparation des xylènes ; J. M. CRAFTS (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1110). — La méthode proposée permet de séparer la totalité du métaxylène fondant à — 52° et bouillant à 0°,1 près. Une partie du paraxylène échappe à la séparation et doit être dosée par l'oxydation des dérivés tétrabromés du mélange d'ortho et de para.

Pour faire la séparation des xylènes on verse une quantité pesée, de 10 grammes à 20 grammes, de xylène brut sur deux parties et demie d'acide sulfurique concentré, renfermé dans un tube en verre de Bohême. On jauge la longueur en millimètres occupée par la couche de xylène, et, après avoir scellé le tube, on le chauffe à environ 120° pendant une heure en secouant vigoureusement.

Un hydrocarbure saturé reste à la surface comme couche insoluble; mais, avant de la mesurer, on doit ajouter trois à quatre parties d'un mélange de parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau, secouer et laisser reposer une heure, afin de séparer une portion qui a été dissoute par l'acide sulfoné. On évite de laisser refroidir entièrement ce tube pour empêcher un dépôt de cristaux.

On mesure et l'on sépare l'hydrocarbure sur un entonnoir à robinet, on remet la dissolution acide dans le tube, on scelle de nouveau et l'on chauffe à 122° pendant vingt heures. Par ce traitement 97 0/0 du métaxylène se séparent en une couche que l'on mesure. On contrôle la mesure par une pesée, après avoir distillé le métaxylène avec de l'eau pour le débarrasser de quelques matières noires, opération qui entraîne une perte d'environ $0^{gr},2$.

Les acides sulfonés des para- et orthoxylènes et de l'éthylbenzène ne montrent que des traces de décomposition vers 122°. Ils se décomposent sans se fractionner nettement, lorsqu'on les chauffe plus haut, et il est avantageux de les régénérer tous, en portant la dissolution, séparée du métaxylène, à 175° pendant vingt heures. Il est vrai que l'on peut continuer l'analyse sans cette opération; mais les produits sont moins purs dans ce cas. On dissout les trois hydrocarbures régénérés dans trois parties d'acide sulfurique, et l'on ajoute à la dissolution refroidie un volume d'acide chlorhydrique concentré. Quand le métaxylène a été séparé, seul l'acide sulfoné du paraxylène se précipite en belles lamelles minces, qui se laissent très facilement laver par l'acide chlorhydrique concentré sur un filtre en amiante, jusqu'au point où le chlorure de baryum ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique. On n'a qu'à exposer les cristaux à l'air jusqu'à poids constant pour connaître la proportion de paraxylène. Les cristaux fondent nettement à 88°. Ils ont la composition

$$(C^8H^9SO^3H)^2 + 3H^2O,$$

ce qui correspond à 49,77 0/0 de paraxylène. Ils sont presque insolubles dans l'acide chlorhydrique, mais se dissolvent un peu dans les acides sulfonés; c'est pour cette raison qu'une partie du paraxylène reste mélangée avec l'orthoxylène.

Pour séparer l'orthoxylène de l'éthylbenzène, on emploie le procédé de MM. Friedel et Crafts : on traite le mélange à froid par vingt fois son poids de brome, additionné d'iode; l'éthylbenzène donne un bromure soluble dans l'éther de pétrole.

Pour des opérations en grand, il est préférable d'opérer en vase ouvert, en décomposant l'acide sulfoné du métaxylène par la

vapeur d'eau à 122° ; on obtient un produit très pur, après avoir répété l'opération deux fois.

L'acide phénylsulfonique ne donne pas de benzène en chauffant sa dissolution sulfurique avec la vapeur d'eau.

L'acide sulfoné du toluène, chauffé dans la vapeur d'eau à 160°, donne du toluène très pur. P. A.

Sur une combinaison naphtolée soluble ; STACKLER (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1027). — Cette substance, étudiée à l'hôpital Cochin, sous le nom d'asaprol, est le dérivé α-monosulfoné du β-naphtol $C^{10}H^6 < \begin{matrix} SO^3H\alpha \\ OH\beta \end{matrix}$.

Neutre, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, non altérée par la chaleur, elle est peu toxique. P. A.

Dosage de l'amidon ; GUICHARD [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 394]. — Le dosage de l'amidon par dissolution à l'état d'amidon soluble offre de nombreux inconvénients, notamment celui de fournir des liqueurs louches qu'on ne peut examiner au polarimètre.

La méthode la plus pratique est la saccharification. Après avoir essayé les acides chlorhydrique, acétique, tartrique, oxalique, etc.. l'auteur s'est arrêté à l'emploi de l'acide azotique à 10 0/0 : on obtient ainsi des liqueurs colorées en jaune paille, même en partant de matières premières très colorées, et l'opération se fait en une heure environ. En outre, la saccharification est complète, et il ne se produit pas d'acide oxalique.

On opère sur 4 grammes de céréales finement moulues, qu'on chauffe au réfrigérant ascendant avec 100 centimètres cubes d'acide azotique à 10 0/0. Même dans le cas de substances très azotées (levure), la liqueur est peu colorée, et peut d'ailleurs être entièrement décolorée par le noir animal. Cette décoloration n'est en général pas nécessaire. AD. F.

Essai rapide des bicarbonates alcalins ; G. PATEIN [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 448]. — Les bicarbonates alcalins utilisés en pharmacie doivent être exempts de carbonates neutres. Les ouvrages classiques indiquent, pour la recherche des carbonates neutres dans les bicarbonates, l'emploi du sulfate de magnésie, qui donnerait un précipité avec les sels neutres et non avec les bicarbonates purs.

L'auteur s'est assuré que cette méthode est généralement fau-

tive : un bicarbonate de soude additionné de son poids de carbonate neutre cristallisé ne précipite pas par le sulfate de magnésie, par suite de la formation d'un sesquicarbonate alcalin, sans action sur les sels de magnésie.

Il convient d'employer pour la recherche des carbonates neutres la phtaléine du phénol, qui n'est pas colorée par les bicarbonates et qui vire au rose par les carbonates neutres, même en présence de bicarbonates. L'essai est rapide, simple et sensible. On le pratiquera de la manière suivante : Dissoudre 1 gramme du bicarbonate à essayer dans 20 grammes d'eau distillée et y verser quelques gouttes d'une solution très étendue de phtaléine du phénol : il se produira généralement une teinte rosée très faible, qui disparaîtra par l'addition de quelques gouttes d'une solution d'acide carbonique. AD. F.

Sur quelques faits touchant l'histoire chimique du nickel ; P. SCHÜTZENBERGER (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1149.) — Le poids atomique du nickel, d'après les travaux les plus récents, paraît être de 58,6.

L'analyse du sulfate amène au même résultat.

Pour avoir du sulfate pur, on a calciné du carbonate pur, réduit au rouge naissant l'oxyde formé, et dissous à chaud dans l'acide sulfurique pur, étendu de 10 fois son poids d'eau, le métal pulvérulent provenant de la réduction et refroidi dans l'hydrogène pur. Il faut avoir soin de faire intervenir un excès de métal et de chauffer tant qu'il se dégage de l'hydrogène. On concentre au bain-marie le liquide *neutre* ainsi obtenu, et on obtient par refroidissement le sulfate prismatique à 7 molécules d'eau, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Les cristaux, essorés à la trompe, puis dans des doubles de papier, sont séchés à l'étuve à 200° et enfin à 440° dans un courant d'azote sec et pur, en employant l'étuve à soufre de Sainte-Claire Deville.

Dans ces conditions, la dessiccation est complète, sans perte d'aucune trace d'acide sulfurique, lorsque le sel s'est deposé au sein d'une liqueur neutre. Cristallisé en présence d'un excès d'acide sulfurique, le sulfate de nickel retient énergiquement, même après plusieurs recristallisations, des traces d'acide sulfurique qui ne le quittent que vers 400°.

Le sulfate anhydre est pesé à l'abri de l'humidité et versé au fond d'un creuset en platine qu'il ne doit remplir qu'au tiers. Le

creuset est fermé avec son couvercle et porté à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge-cerise.

On atteint le but en employant un chalumeau d'émailleur à gaz, alimenté par du gaz et de l'air comprimé, fourni par une trompe à vapeur du système Wiesnegg. En réglant convenablement l'échappement de la vapeur à 2 atmosphères par le bec de Giffard et l'arrivée du gaz, on obtient facilement une flamme toujours oxydante, dont la température peut être variée à volonté et maintenue constante pendant des heures, allant du rouge sombre au rouge vif presque blanc. Tant que la flamme est oxydante, on n'observe aucune réduction de l'oxyde formé par le départ de l'acide sulfurique anhydre. Si l'on prolonge l'opération pendant une heure, entre le rouge sombre et le rouge vif, il ne reste pas trace de soufre dans le résidu. L'oxyde ainsi formé est très divisé et offre une teinte jaune-verdâtre.

Son poids, comparé à celui du sulfate anhydre qui a servi à le former, donne une première valeur du poids atomique du nickel.

$3^{gr},503$ de sulfate séché à 440° ont donné 1,690 d'oxyde de nickel, d'où l'on tire :

$$NiO = 74.57, \qquad Ni = 58.57.$$

$2^{gr},6008$ de sulfate séché à 440° ont donné 1,2561 d'oxyde de nickel, d'où l'on tire :

$$NiO = 74.72, \qquad Ni = 58.72.$$

Malgré les petites quantités de matières mises en œuvre, le résultat est satisfaisant ; l'opération, en effet, ne comporte aucune cause de perte.

En réduisant par l'hydrogène l'oxyde obtenu, la perte de poids éprouvée, que l'on peut au besoin contrôler par la pesée de l'eau formée, donne un second moyen de déterminer le poids atomique du métal.

Les conditions à observer sont les suivantes : L'oxyde bien divisé et porphyrisé au mortier en agate est placé dans une nacelle en platine. Les pesées se font dans le tube à réduction, rempli d'azote pur et sec. Après réduction par l'hydrogène, on remplace l'hydrogène par de l'azote, afin que le métal réduit ne soit pas en contact avec la moindre trace d'air. A cet effet, l'extrémité antérieure du tube à réduction porte un bouchon rodé et creux en verre auquel est soudé un tube à robinet mis en communication avec l'une des branches d'un robinet à trois voies, dont les deux autres

sont reliées à des générateurs d'hydrogène et d'azote purs et secs. On peut donc, à volonté, faire passer l'un ou l'autre gaz.

Cette méthode donne :

$$Ni = 58.5 - 58.53.$$

Lorsqu'on chauffe l'oxyde de nickel jaune-verdâtre (obtenu à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge-cerise), dans le creuset en platine où il a été préparé, à une température voisine du rouge blanc, il se contracte notablement en s'agglomérant et prend une teinte d'un vert plus franc et plus foncé. Ce changement de couleur est accompagné d'une perte de poids de 4 à 5 millièmes.

Cette perte de poids ne peut être attribuée à une réduction par la flamme, car celle-ci est toujours oxydante, et la perte de poids n'augmente pas avec la durée du chauffage. D'ailleurs, le même phénomène s'observe en chauffant un poids connu d'oxyde jaune de nickel donnant par réduction le poids atomique 58,5 dans un tube de platine enveloppé d'un premier manchon en porcelaine vernie et d'un second en terre réfractaire, le tout chauffé dans un four à réverbère chargé au charbon de cornue et recevant un courant d'air forcé.

Les extrémités du tube en platine et du tube en porcelaine sont protégées contre l'échauffement par des serpentins en plomb parcourus par de l'eau froide.

Des tampons d'amiante placés au devant des bouchons, aux extrémités du tube en platine, protègent aussi contre le rayonnement calorifique. Le tube en platine contenant la nacelle avec l'oxyde de nickel est traversé par un courant d'azote pur et sec.

Les changements d'aspect et de couleur de l'oxyde se produisent comme dans le creuset et sont également accompagnés d'une perte de poids limitée.

Voici les données d'une expérience :

	gr
Oxyde de nickel vert clair obtenu en chauffant le sulfate au-dessous du rouge-cerise	5,2431
Oxyde calciné pendant une heure au rouge blanc dans un courant d'azote et refroidi dans l'azote	5,2224
Perte 0/0	0.38

L'oxyde vert ainsi formé a donné, par réduction, après avoir été porphyrisé, 4gr,0813 de nickel pour 5gr,1720 d'oxyde, ce qui conduit à

$$Ni = 59.8.$$

En ajoutant à l'oxyde calciné l'oxygène éliminé par la calcination, le poids atomique revient à 58,7.

Cette perte d'oxygène constatée directement et indirectement par l'analyse de l'oxyde ne peut être due à une dissociation, puisqu'elle est limitée à 0,40 0/0, malgré le courant d'azote. La perte est la même si l'on chauffe au contact de l'air, en ayant soin de refroidir rapidement à la fin. Les choses se passent donc « comme si, au rouge blanc, la valeur du poids atomique ou du double équivalent du nickel était élevée d'environ une unité. »

L'*oxyde de cobalt*, calciné au rouge blanc dans l'azote et dans un tube en platine, perd également 0,4 0/0 de son poids, et, d'après l'analyse de l'oxyde, le poids atomique prend une valeur voisine de 60,0.

Oxyde de cobalt calciné.....	3,491
Cobalt réduit.....	2,757
Poids atomique du cobalt.....	60,0

L'oxyde de nickel, provenant de la calcination du sulfate au rouge blanc et devenu vert foncé, offre une particularité intéressante, et qui, méconnue, donnerait lieu à des erreurs d'analyse inévitables.

Cet oxyde, bien porphyrisé et chauffé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène jusqu'à disparition de toute trace apparente de vapeur d'eau et jusqu'à poids constant, laisse un métal réduit, qui retient encore des doses très appréciables d'oxygène, oxygène que l'hydrogène n'élimine plus ou n'élimine qu'avec une lenteur telle que la réduction paraît être achevée.

Cependant, en conservant le métal dans le tube à réduction bien fermé et rempli d'azote, pendant vingt-quatre heures, à la température ordinaire, si l'on vient à le chauffer à nouveau dans l'hydrogène, on voit *aussitot* se produire des quantités très notables de vapeur d'eau ; une nouvelle pesée, après refroidissement dans l'azote, révèle une perte de poids très sensible. Ce phénomène se renouvelle le plus souvent deux ou trois fois avant que l'on atteigne un poids constant.

Ainsi, dans une expérience, 5^{gr},5132 d'oxyde de nickel fortement calciné ont donné :

Nickel.....	4,3885 après la 1re réduction
—	4,3714 après la 2^{e} réduction
—	4,3540 après la 4^{e} réduction

chaque réduction étant faite après un repos de vingt-quatre heures.

A partir de là l'abaissement de poids était nulle. Le dernier nombre conduit au poids atomique 60,0.

Ainsi, le métal réduit, qui ne cède plus d'oxygène à l'hydrogène au rouge sombre, devient apte à en céder à nouveau, après un certain temps de repos. Une fraction de l'oxygène contenue dans l'oxyde fortement calciné s'y trouve donc dans un état particulier d'occlusion.

En dissolvant dans l'acide sulfurique étendu et chaud le nickel réduit retenant de l'oxyde occlus, ce dernier reste sous forme d'une poudre très divisée, jaune clair, insoluble dans l'acide sulfurique étendu.

Cette occlusion, constatée avec l'oxyde de nickel calciné au rouge blanc, ne se présente pas avec l'oxyde jaune-verdâtre.

Le nickel réduit, provenant de l'oxyde fortement calciné, ne s'agglomère pas sous l'influence de la chaleur, et reste à l'état d'une poudre terne, divisée. P. A.

Sur le soufre mou, trempé à l'état de vapeur; Jules GAL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1183).— On obtient du soufre mou en recevant des vapeurs de soufre à la surface d'un liquide froid. L'expérience réussit bien avec l'eau, l'acide azotique, plus ou moins étendu, l'acide chlorhydrique, une solution de soude; mais fort mal avec l'ammoniaque.

Le soufre mou ainsi obtenu se présente sous un aspect particulier, en lames minces et d'une couleur jaune clair, bien différente de la couleur du soufre mou ordinaire. Au microscope, si l'on examine une lame encore peu épaisse, on la voit formée de grains arrondis, transparents, accolés en ramifications réticulées.

Il est formé par un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble; mais le soufre insoluble qu'on en extrait semble intermédiaire entre ceux que fournissent le soufre mou ordinaire et la fleur de soufre : en effet, si on le chauffe à 100° pendant une heure, il en reste encore 13,6 0/0 à l'état insoluble, au lieu de 0,3 que donnerait le soufre mou ordinaire, et de 23 que donnerait la fleur de soufre.

La proportion de soufre insoluble contenu dans le soufre mou, trempé à l'état de vapeur, varie avec diverses circonstances et notamment avec la température de vaporisation.

On a les proportions suivantes de soufre insoluble

A 215°	18 %	
A 260°	28	
A 320°	37	P. A.

Sur la préparation et les propriétés du cyanure d'arsenic; E. GUÉNEZ (*C. R.*, t. **114**, p. 1186).— Ce corps a été obtenu en vertu de l'équation

$$2As + 3CAzI = AsI^3 + Az(CAz)^3.$$

On place dans un matras de Wurtz très résistant de l'arsenic en poudre impalpable et de l'iodure de cyanogène parfaitement sec employé en léger excès, soit 7 grammes d'arsenic pour 22^{gr},9 d'iodure de cyanogène.

On verse sur ces substances 60 à 70 centimètres cubes de sulfure de carbone pur, que l'on a desséché par une agitation prolongée avec de l'anhydride phosphorique et filtré dans une atmosphère d'acide carbonique sec.

Enfin, le matras lui-même est rempli d'acide carbonique et scellé à la lampe.

La réaction commence à froid et l'on voit apparaître, après quelques heures de contact, des cristaux d'iodure d'arsenic. Néanmoins, il est nécessaire de chauffer au bain-marie pendant un temps assez long, pour transformer complètement l'arsenic en iodure et cyanure.

Cette transformation est terminée après 20 ou 30 heures environ.

Il est préférable de ne pas chauffer le matras sans interruption. En le laissant refroidir, toutes les 7 ou 8 heures, on peut sans danger l'agiter fortement, de manière à diviser le mélange d'arsenic et de cyanure d'arsenic qui se rassemble au fond du matras.

Lorsque tout l'arsenic est entré en réaction, on ouvre le matras dont le contenu est placé dans un appareil à épuisement et lavé au sulfure de carbone, jusqu'à disparition complète de l'iodure d'arsenic.

L'appareil doit avoir une disposition permettant de maintenir constamment le produit à purifier à la température d'ébullition du sulfure de carbone.

La partie insoluble est séchée dans un courant d'acide carbonique sec et conservée dans des flacons ou des tubes scellés également remplis du même gaz.

Le cyanure d'arsenic ainsi obtenu se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline, légèrement jaunâtre; examiné au microscope, il est nettement cristallisé et coloré en jaune foncé à la lumière transmise.

Sa composition répond à la formule $AsCy^3$.

Ce corps est décomposé instantanément par l'eau en acides cyanhydrique et arsénieux.

L'acide sulfurique concentré agit peu à froid ; à chaud il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxyde de carbone ; l'azote passe à l'état de sulfate d'ammonium.

L'iode donne de l'iodure d'arsenic et de l'iodure de cyanogène.

Mélangé au chlorate de potassium, le cyanure d'arsenic détone sous le marteau. P. A.

Sur la pyrocatéchine monosodée ; R. de FORCRAND (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1195). — A cause de sa grande altérabilité, la préparation de ce produit à l'état solide était délicate.

On fait à froid une dissolution de pyrocatéchine dans un léger excès d'alcool éthylique absolu ; le ballon qui la contient communique d'un côté avec un appareil producteur d'hydrogène pur et sec, et de l'autre avec un réfrigérant. En outre, il porte une tige de verre pouvant glisser à frottement dans le bouchon et terminée par un panier en fil de platine, dans lequel on a placé du sodium (1 équivalent pour 1 équivalent de pyrocatéchine). L'appareil étant plein d'hydrogène et le réfrigérant ascendant, on fait plonger peu à peu le sodium dans le liquide au moyen de la tige de verre extérieure ; lorsque le métal est dissous, la pyrocatéchine monosodée forme une poudre blanche en suspension dans l'alcool. On distille ensuite, toujours dans l'hydrogène, en chauffant à 120-125°. Lorsque la matière est bien sèche, on laisse refroidir et l'on brise le ballon pour recueillir rapidement la substance.

Cette dernière opération est toujours trop lente. Le produit cristallin, blanc dans l'hydrogène, se colore bien vite à l'air et prend à la surface une légère teinte grise. L'action prolongée de l'oxygène de l'air donnerait même une masse complètement noire au bout de quelques heures. Cependant, en enfermant rapidement, dans des flacons pleins d'azote, la matière contenue dans le ballon et qui s'en détache facilement, on obtient la pyrocatéchine monosodée à peine teintée de gris, et l'on peut la conserver dans cet état. Le rendement est sensiblement théorique.

Les expériences thermiques on été faites entre 15 et 20°.

Chaleur de dissolution : $+ 1^{Cal},29$ ($1^{éq} = 135^{gr} = 4^{lit}$).

Chaleur de neutralisation :

$$C^6H^6O^2 \text{ ortho } (1^{éq} = 2^{lit}) + \frac{Na^2O}{2} (1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 5^{Cal},96$$

Chaleur de dissolution de la pyrocatéchine :

$$-3,46 (1^{éq} = 110^{gr} = 2^{lit}).$$

D'où l'on déduit :

$C^6H^6O^2$ ortho sol. + Na sol. = H gaz. + $C^6H^5NaO^2$ sol..... $+44^{Cal},29$
$C^6H^6O^2$ ortho sol. + NaHO sol. = H^2O sol. + $C^6H^5Na^2O$ sol... $+12^{Cal},42$

Chacun de ces nombres surpasse celui que fournit le phénol ordinaire. P. A.

Sur l'acide bibromomalonique ; G. MASSOL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1200). — Si l'on fait agir le brome en solution chloroformique sur l'acide malonique on obtient l'acide bibromomalonique ; sa composition est représentée par la formule $C^3Br^2H^2O^4$; ce sont de fines aiguilles soyeuses, incolores.

Ce produit est anhydre, déliquescent et extrêmement soluble dans l'eau ; la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

$C^3O^4Br^2H^2$ sol. + aq. (4^{lit}) = $C^3O^4Br^2H^2$ dissous ..... $+ 2^{Cal},02$

Bibromomalonate acide de potassium. — Chaleur de neutralisation :

$C^3O^4Br^2H^2$ ($pm = 4^{lit}$) + KOH ($pm = 2^{lit}$) = $C^3O^4Br^2KH$ diss.. $+15^{Cal},49$

La dissolution concentrée au bain-marie, puis abandonnée sous cloche en présence d'acide sulfurique, donne des cristaux blancs, très brillants, anhydres, qui se décomposent facilement par la chaleur. Ils se dissolvent dans l'eau avec absorption de chaleur : *pm* dans 6 litres $= -5^{Cal},60$.

Bibromomalonate neutre de potassium. — Chaleur de neutralisation :

$C^3O^4Br^2H^2$ ($pm = 4^{lit}$) + 2KOH ($pm = 2^{lit}$) = $C^3O^4Br^2K^2$ diss .. $+29^{Cal},44$

La solution évaporée donne une masse incristallisable, qui, séchée à 100°, devient anhydre. A 120°, le sel brunit et se décompose. Chaleur de dissolution (*pm* dans 8^{lit}) : $-9^{Cal},94$.

Ces données ont permis de calculer les chaleurs de formation des deux sels à l'état solide :

$C^3O^4Br^2H^2$ sol. + KOH sol. = $C^3O^4Br^2KH$ sol. + H^2O sol... $+37^{Cal},00$
$C^3O^4Br^2KH$ sol. + KOH sol. = $C^3O^4Br^2K^2$ sol. + H^2O sol... $+32^{Cal},18$
$C^3O^4Br^2H^2$ sol. + 2KOH sol. = $C^3O^4Br^2K^2$ sol. + $2H^2O$ sol... $+69^{Cal},18$

Ces quantités de chaleurs sont fort supérieures à celles que fournit l'acide non bromé. P. A.

Action du cyanure de potassium sur le chlorure de cuivre ammoniacal ; E. FLEURENT (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1060). — On a vu, dans un mémoire précédent [*Bull.* (3), t. **7**, p. 121], qu'en faisant varier les conditions de la préparation, on obtenait des cyanures diversement colorés qui devaient être décrits plus tard. Voici comment on les obtient :

On prépare, en observant les précautions indiquées, une solution ammoniacale renfermant, pour 350 centimètres cubes, 21 grammes $CuCl^2$, $3^{gr},6AzH^4Cl$ et $27^{gr},6CyK$. Cette solution, introduite dans des tubes qu'on scelle à la lampe, est maintenue pendant quatre à cinq heures entre 140 et 145°. On l'abandonne ensuite au refroidissement.

Dans ces conditions, il se dépose, dans les tubes, de longues aiguilles bleues groupées en petites houppes. Ces aiguilles sont peu stables ; elles perdent rapidement leur ammoniaque. Leur composition répond à peu près à la formule

$$2Cu^2Cy^2.CyAzH^4.2AzH^3.3H^2O.$$

La liqueur, séparée des aiguilles bleues, abandonnée à l'air et perdant son ammoniaque, laisse déposer de belles lamelles vertes, rectangulaires, très stables, et dont la surface atteint parfois 1 centimètre carré. Soumises à l'analyse, ces lamelles possèdent la composition suivante :

$$2CuCy^2.Cu^2Cy^2.2AzH^3.3H^2O.$$

Ces lamelles sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque, d'où elles se déposent sans altération. Elles se décomposent au-dessus de 100°. Traitées par les acides étendus, à froid, elles dégagent de l'acide cyanhydrique et laissent déposer du cyanure cuivreux.

Lorsque le dépôt des cristaux verts s'est effectué dans la solution primitive, celle-ci est décolorée. Mise à part, elle laisse d'abord déposer de grandes paillettes micacées, puis finalement un mélange de ces paillettes et d'autres cristaux dont l'étude se poursuit.

Pour doser le cyanogène dans ces composés, on a suivi le procédé de Carius modifié. La matière étant placée dans un tube flottant sur une dissolution d'azotate d'argent dans de l'acide azotique étendu de trois fois son volume d'eau, on scelle le tube, on mélange la matière au réactif et on chauffe deux heures à 50°.

P. A.

BIBLIOGRAPHIE.

Essai de la pureté des réactifs chimiqués; par M. G. KRAUCH. Édition française annotée par J. DELAITE; chez NIEDERSTRASZ (Liège, 1892).

Ce livre, consacré à l'étude des produits commerciaux employés comme réactifs, pourra rendre de grands services dans les laboratoires en signalant les impuretés fréquentes dans ces réactifs et les essais sommaires auxquels on doit les soumettre avant de les utiliser comme réactifs.

L'auteur ne s'est pas limité, comme on le fait généralement, à l'étude des réactifs minéraux; il décrit également l'essai et les impuretés ordinaires des divers dissolvants ainsi que des réactifs colorés employés en microbiologie; enfin, dans un dernier chapitre, qui ne sera pas le moins utile, il donne la composition d'un grand nombre de réactifs, désignés par le nom de leur auteur, dont il est souvent fort difficile de retrouver l'origine. Nous croyons donc que cet ouvrage trouvera sa place non seulement dans les laboratoires, mais aussi dans la bibliothèque du chimiste, qui y trouvera bien des renseignements utiles.

Manuel pratique des analyses des matières phosphoriques; par M. A. GASC. Chez NIEDERSTRASZ (Liège).

Ce manuel, à l'usage des laboratoires agricoles ou des fabriques de superphosphates, donne, avec les indications minutieuses, les procédés de dosage de l'acide phosphorique, du fluor, de la chaux, et l'alumine contenus dans la matière à analyser. Ces procédés sont ceux adoptés en France; ce n'est donc pas par la nouveauté du sujet, mais par la clarté de l'exposition que l'ouvrage se recommande.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 135. — Action du chlore sur les alcools de la série grasse. Alcool isobutylique; par M. A. BROCHET.

L'étude de l'action du chlore sur les alcools de la série grasse, quoique paraissant très élémentaire, n'a jamais été entreprise. Seul, le cas de l'alcool éthylique, opération industrielle, dans laquelle on obtient successivement les divers acétals chlorés et finalement le chloral, est à peu près bien connu; avec l'alcool méthylique divers auteurs ont obtenu des résultats contradictoires, dus probablement à ce que l'alcool employé était plus ou moins pur; quant aux homologues supérieurs, la façon dont le chlore se comporte vis-à-vis d'eux n'a jamais été étudiée.

A la suite d'un travail récent de M. Etard dans lequel il indique l'action du brome sur ces composés, j'ai entrepris l'étude des dérivés chlorés du même ordre.

Alcool isobutylique. — J'ai entrepris ce travail sur l'alcool isobutylique, qui présente le double avantage d'être assez répandu et relativement pur. Lorsque l'on fait passer un courant de chlore sec dans ce liquide, il s'échauffe rapidement et peut être porté en quelques minutes à une température voisine de l'ébullition. Au bout de peu de temps l'attaque se ralentit, le liquide se refroidit, il faut alors chauffer pour que la chloruration se continue. Il se dégage de grandes quantités d'acide chlorhydrique, que l'on recueille dans un flacon laveur; l'augmentation de poids de l'ensemble des appareils donne ainsi la quantité de chlore entrée en réaction. Après avoir fait passer pour une molécule d'alcool 3 atomes de gaz on arrête l'opération pour fractionner les produits. Malgré la quantité d'acide qui se dégage, l'alcool ne s'éthérifie pas. Il ne se forme pas de chlorure d'isobutyle; dans l'action du brome et de l'iode il se fait au contraire de grandes quantités d'éthers correspondants.

Dans ce travail j'ai isolé au début une matière passant de 80

à 100°; au-delà de cette température, de 170 à 250°, environ il distille des produits fort abondants dont l'étude n'est pas encore achevée; il existe dans cette portion au moins trois corps liquides difficiles à séparer et donnant facilement des goudrons.

La portion 80-100°, soumise à un fractionnement spécial, donne une substance unique qui a été caractérisée comme aldéhyde monochlorisobutylique α.

Cette substance a donné à l'analyse

	Trouvé.	Théorie pour C^4H^7ClO.
C	44.7	45.1
H	6.8	6.6
Cl	33.8	33.3

Point d'ébullition	90°
Densité	$D_4^{15} = 1,053$

C'est un liquide incolore, mobile, d'une saveur piquante puis amère, laissant une impression désagréable à la bouche pendant un certain temps; son odeur rappelle celle du chloral anhydre sans toutefois provoquer le larmoiement. Il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert.

Ce dérivé est bien une aldéhyde; il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniaco-potassique avec formation d'un miroir d'argent. Le bisulfite s'y combine aisément à froid en donnant un dérivé cristallisé duquel l'aldéhyde se régénère difficilement.

Déjà *a priori* on pouvait donner à ce composé dérivé de l'isobutol la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ CH^3\text{-}C\text{-}Cl. \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Cette constitution est nettement établie par l'oxydation qui a été effectuée au moyen du permanganate de potassium alcalin ajouté en solution étendue et froide jusqu'à coloration rose persistante; la réduction du permanganate est immédiate. Dans cette opération tout le chlore passe à l'état d'acide chorhydrique, une portion de la matière se transforme en acide carbonique et acétone $CH^3.CO.CH^3$ que l'on recueille en distillant la solution filtrée; on peut alors la caractériser dans les premières eaux par sa conversion en iodo-

forme au moyen de l'iodoforme, au moyen de l'iode et de l'ammoniaque, et la réduction du nitrate d'argent ammoniaco-potassique; une autre partie donne de l'acide oxy-isobutyrique

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH,$$

que l'on sépare par l'éther, après avoir acidulé par l'acide sulfurique ; on obtient ainsi des cristaux hygroscopiques fondant à 78°.

Paraldéhyde chlorisobutylique α. — Les dérivés chlorés et bromés des aldéhydes de la série grasse sont en général fort mal connus au point de vue de leurs propriétés; certains sont indiqués comme solides, d'autres comme liquides, enfin on a décrit des produits de polymérisation sans poids moléculaire fixe. Je me suis efforcé sur la matière précédemment décrite, de préciser les conditions dans lesquelles les corps solides peuvent prendre naissance soit par cristallisation de l'aldéhyde suffisamment purifiée, soit par hydratation ou polymérisation.

Le chlorisobutyral ne se congèle pas à — 20° et ne donne pas d'hydrate par refroidissement à cette même température, mais après divers essais, je suis arrivé à polymériser régulièrement cette substance en l'agitant quelques instants avec son volume d'acide sulfurique concentré : le tout se prend en fines aiguilles en s'échauffant considérablement; on lave à l'eau pour éliminer l'acide, on presse entre des doubles de papier à filtre et l'on purifie le corps ainsi obtenu en utilisant la propriété qu'il possède d'être entrainable par la vapeur d'eau; on le débarrasse d'une légère odeur qu'il possède encore par dissolution dans l'acide acétique cristallisable, précipitation par l'eau et nouvel entraînement. On obtient ainsi de fines aiguilles absolument blanches, inodores et insipides ; insolubles dans l'eau et se volatilisant avec la vapeur de ce dernier liquide, déjà avant 100°, et tapissant les parois des appareils chauffés au bain-marie de longues aiguilles transparentes.

Cette substance a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie pour $(C^4H^7ClO)^x$.
C	44.7	45.1
H	6.5	6.6
Cl	33.5	33.3

Son poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique au moyen de l'acide acétique :

Acide employé	46gr,6
Substance	0gr,986
Abaissement	0°,25
P. m. $= \frac{100 \times 38.6 \times 0.986}{46.6 \times 0.25}$	326
Théorie pour $C^{12}H^{21}Cl^3O^3$	319°,5

Ce polymère est donc bien la paraldéhyde chlorisobutylique α.

$$[(CH^3)^2=CCl-COH]^3.$$

Elle fond à 107° et commence à se sublimer vers 110° en fines lamelles excessivement friables de plus de 1 centimètre de long; si le produit renferme des traces d'humidité, on en voit déjà apparaître avant 100°. Le point d'ébullition n'est pas fixe; la matière distille sans résidu, en donnant une huile d'une odeur piquante, réduisant très bien la liqueur de Fehling et redonnant des cristaux au bout de quelque temps.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique, les carbures légers de pétrole. La solution éthérée donne par évaporation de beaux prismes clinorhombiques.

Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniaco-potassique nettement, mais beaucoup plus difficilement que le produit liquide; il faut opérer au bain-marie en tube à essai bouché pour éviter la perte de la matière par volatilisation.

Je poursuis actuellement l'étude de l'action du chlore sur divers alcools primaires, secondaires et tertiaires.

(École de physique et de chimie, laboratoire de M. Étard).

N° 136. — Dérivés de l'α-naphtylacétylène, β-naphtylacétylène ; par M. J.-A. LEROY.

Dans une note précédente (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. **6**, p. 385), j'ai décrit la préparation et indiqué quelques propriétés de l'α-naphtylacétylène $C^{10}H^7C \equiv CH$.

Dinaphtyldiacétylène. — La combinaison cuprique de l'α-naphtylacétylène, mise en suspension dans l'ammoniaque alcoolique et agitée au contact de l'air, donne des cristaux de dinaphtyldiacétylène qui se déposent sur les parois du vase. La formation du dinaphtyldiacétylène est due à la réaction :

$$\begin{matrix} C^{10}H^7C \equiv C\text{-}Cu \\ | \\ C^{10}H^7C \equiv C\text{-}Cu \end{matrix} + O = Cu^2O + \begin{matrix} C^{10}H^7C \equiv C \\ | \\ C^{10}H^7C \equiv C \end{matrix}.$$

Ce carbure est un corps solide blanc, bien cristallisé, très soluble dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, fort peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, fondant à 171°.

L'analyse a donné

	Trouvé.	Calculé.
C.....	95.00	95.36
H.....	4.95	4.63

On obtient plus rapidement le même corps en traitant l'α-naphtylacétylure de cuivre par le ferricyanure de potassium additionné de potasse, à une douce température ; mais, dans ces conditions, il est plus difficile à purifier.

Le dinaphtyldiacétylène fixe le brome. En faisant arriver des vapeurs de brome dans le carbure dissous dans le sulfure de carbone, on constate que 1 molécule de ce carbure absorbe à peu près 8 atomes de brome sans formation d'acide bromhydrique, ce qui correspond à la production du corps

$$\begin{matrix} C^{10}H^{7}Br^{2}C\text{-}CBr^{2} \\ | \\ C^{10}H^{7}Br^{2}C\text{-}CBr^{2} \end{matrix},$$

Malheureusement, on n'obtient qu'une masse pâteuse, assez ferme, incristallisable.

Le dinaphtyldiacétylène se combine avec l'acide picrique ; il donne un corps cristallisé en aiguilles rouges, brillantes, fondant à 180° et présentant sensiblement la composition

$$C^{24}H^{14} + C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{3}OH.$$

Acide naphtylpropiolique. — L'α-naphtylacétylène se combine avec le sodium en donnant une poudre faiblement jaune qui, traitée par l'eau, régénère le carbure ; sa composition est donc $C^{10}H^{7}C=CNa$. Pour l'obtenir, on met le métal, coupé en morceaux très minces, dans de l'éther anhydre et on ajoute le carbure. Le sodium disparaît peu à peu, en même temps qu'on observe un dégagement d'hydrogène. Avec le potassium, la réaction est bien plus rapidement terminée.

L'α-naphtylacétylure de potassium permet de préparer facilement l'acide α-naphtylpropiolique. Il suffit, pour l'obtenir, de faire passer un courant d'anhydride carbonique sec, sous une pression de quelques centimètres de mercure, sur ce corps, tenu en suspension dans l'éther anhydre :

$$C^{10}H^{7}C\equiv CK + CO^{2} = C^{10}H^{7}C\equiv C\text{-}CO^{2}K.$$

Quand on juge que la réaction est terminée, on laisse évaporer

l'éther ; on abandonne le résidu à l'air, dont l'humidité détermine l'oxydation du potassium en excès, on dissout dans l'eau et on filtre. Le liquide qui passe, et qui contient l'α-naphtylpropiolate de potassium, est traité par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide sous forme de flocons blancs jaunâtres. On filtre à nouveau, on lave avec une petite quantité de benzine, qui dissout une impureté huileuse, et on fait cristalliser le solide restant dans l'eau bouillante ou dans le sulfure de carbone. L'acide naphtylpropiolique se présente sous forme d'aiguilles blanches, brillantes comme de la soie ; à la lumière, il prend une teinte jaunâtre. Il est fort peu soluble dans l'eau, même bouillante ; il est soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther. Il fond à 138-139° en se décomposant, si bien que si on le maintient quelque temps à cette température, il ne se solidifie plus par refroidissement. Dans l'eau, il se liquéfie au-dessous de 100°.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C	79.66	79.59
H	4.19	4.08
O	»	16.32

Le titrage acidimétrique :

	Trouvé.	Calculé.
NaOH 0/0 d'acide	20.34	20.40

En traitant l'acide par l'eau de baryte et précipitant la baryte en excès par l'anhydride carbonique, puis filtrant et évaporant dans le vide sur l'acide sulfurique, on a obtenu un sel de baryum soluble dans l'eau, cristallisé en petites lamelles incolores.

I. $0^{gr},3529$ du sel ont perdu à 110-115 ..... $0^{gr},0121$
II. $0^{gr},272$ du sel ont perdu à 110-115 ..... $0^{gr},0085$

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$(C^{10}H^7C{\equiv}CCO^2)^2Ba + H^2O$.
Eau 0/0	3.51	3.12	3.30

$0^{gr},265$ du sel anhydre ont donné $0^{gr},1001$ de carbonate de baryte.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^7C{\equiv}C{-}CO^2)^2Ba$.
Ba 0/0	26.30	26.02

Une solution d'α-naphtylpropionate de baryum, traitée par le nitrate d'argent, donne un précipité floconneux blanc, peu soluble dans l'eau, qui a donné à l'analyse des résultats variables suivant les conditions de la préparation. On trouve une proportion

d'argent plus grande que celle qui correspond à la formule $C^{10}H^7C{=}C\text{-}CO^2Ag$.

Il est possible que l'acide naphtylpropiolique se comporte vis-à-vis du nitrate d'argent comme beaucoup de carbures acétyléniques qui forment des combinaisons moléculaires du dérivé argentique du carbure et d'azotate d'argent. Ainsi, le naphtylacétylène donne $C^{10}H^7C{=}CAg + AgAzO^3$, et, dans la plupart des cas, le lavage à l'eau ou à l'alcool fait disparaître peu à peu le nitrate d'argent.

L'acide naphtylpropiolique décolore le brome sans dégager d'acide bromhydrique, mais les premiers essais que j'ai faits pour lui faire absorber 4 atomes de brome ou 2 molécules d'acide bromhydrique ont échoué.

On pouvait se demander, d'après cela, s'il n'y avait pas eu hydrogénation de l'acide naphtylpropiolique pendant sa préparation et production des acides

$$C^{10}H^7CH{=}CH\text{-}CO^2H,$$

$$C^{10}H^7CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

Pour résoudre la question, j'ai chauffé le corps que j'avais à étudier avec de l'eau, en tube scellé, à 125°; j'ai obtenu un produit liquide que j'ai identifié avec l'α-naphtylacétylène. J'avais donc bien affaire à l'acide α-naphtylpropiolique.

Hydratation de l'α-naphtylacétylène. — L'acide sulfurique, étendu du tiers de son volume d'eau hydrate l'α-naphtylacétylène.

Pour réaliser cette hydratation, on ajoute peu à peu, en agitant, le carbure à l'acide. Le mélange s'échauffe et se colore en vert foncé. On sature par du carbonate de sodium et on entraîne le produit formé par la vapeur d'eau. On obtient une huile que l'on a identifiée avec l'α-méthylnaphtylcétone par l'ensemble de ses propriétés et notamment par la formation d'une hydrazone fondant à 173° ainsi que l'indiquent Claus et Feist.

Action du chlore sur l'α-éthylnaphtaline. — Formation d'α-naphtylacétylène. — L'α-naphtylacétylène que j'ai préparé en partant de l'α-méthylnaphtylcétone, peut s'obtenir aussi en s'adressant à l'éthylnaphtaline α.

Ce carbure se chlore très facilement au soleil. La réaction est vive surtout au début, et le contenu du ballon s'échauffe fortement. Quand l'éthylnaphtalène a absorbé la quantité de chlore nécessaire à la formation du dérivé bichloré, on met fin à l'opération et on distille sous pression réduite.

On constate qu'il s'est formé une série de composés chlorés ; la portion qui bout vers 185° sous 4 centimètres de mercure correspond, d'après l'analyse, au dérivé bichloré :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7.C^2H^2Cl^2$.
Cl 0/0	31.51	31.55

Je n'ai pas cherché à isoler à l'état de pureté les différents produits formés ; le point qui m'intéressait avant tout était de voir si la chloruration se ferait dans la chaîne latérale comme on devait s'y attendre, puisqu'on opérait au soleil.

J'ai alors pris la portion qui devait se composer essentiellement du dérivé bichloré et je l'ai traitée par la potasse alcoolique très concentrée, à 110°.

J'ai obtenu, dans ces conditions, l'α-naphtylacétylène que j'ai décrit précédemment. Cette première expérience prouve que l'α-éthylnaphtaline se chlore dans la chaîne latérale.

Je m'occupe actuellement de la séparation des divers produits qui se forment dans la chloruration de l'éthylnaphtaline et je me propose d'indiquer prochainement les résultats de cette étude.

Action du perchlorure de phosphore sur la β-méthylnaphtylcétone ; β-naphtylacétylène. — La β-méthylnaphtylcétone est un corps solide fusible à 51.5-52°.

En l'introduisant par petites portions dans un ballon contenant un léger excès de perchlorure de phosphore, j'ai observé une réaction régulière, avec dégagement d'acide chlorhydrique, formation d'oxychlorure de phosphore et d'un dérivé chloré non saturé, isomère de celui que j'ai obtenu précédemment avec l'α-méthylnaphtylcétone

$$C^{10}H^7COCH^3 + PCl^5 = PCl^3O + HCl + C^{10}H^7CCl=CH^2.$$

Récemment préparé, il est incolore ; mais, abandonné à lui-même, il s'altère peu à peu en brunissant. Il fond à 52-53°.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C	76.62	76.39
H	5.10	4.77
Cl	18.42	18.82

Le dérivé chloré $C^{10}H^7CCl=CH^2(\beta)$, traité par la potasse alcoolique, au bain-marie, donne le β-naphtylacétylène. C'est un corps solide incolore, cristallisé, distillable sous pression réduite, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc., fondant à 36°.

Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	95.00	94.74
H.....	5.40	5.26

Avec le brome, au soleil, il donne un produit épais, noir, qui ne laisse apparaître de cristaux qu'au bout de plusieurs semaines. Après une série de cristallisations dans des mélanges d'alcool et d'éther, on finit par obtenir des cristaux blancs, très nets, fondant à 80° et correspondant à la formule $C^{10}H^7CBr^2 — CBr^2H$

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	68.10	67.70

Le β-naphtylacétylène donne les combinaisons ordinaires des carbures acétyléniques. Avec le nitrate d'argent en solution ammoniacale, il forme une poudre blanche qui correspond à $C^{10}H^7C{\equiv}CAg$

	Trouvé.		Calculé.
Ag 0/0.....	41.20	41.00	41.69

Avec le sous-chlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque, on a un précipité jaune serin, et avec le nitrate d'argent alcoolique ue précipité blanc.

Hydratation du β-naphtylacétylène. — L'acide sulfurique étendu du tiers de son volume d'eau, hydrate le β-naphtylacétylène en donnant un produit fondant à 51-52°; c'est la β-méthylnaphtylcétone.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des sciences.)

N° 137. — Procédé d'oxydation et de sulfonation des substances organiques par le bisulfate d'ammonium; par **MM. Marcel LACHAUD** et **Ch. LEPIERRE.**

Nous avons montré, les premiers (1), que le sulfate neutre d'ammonium (ou mieux le bisulfate qui se forme dans l'action de la chaleur sur le premier) n'est pas seulement, quand il réagit sur les sels minéraux, un simple dissolvant de sulfates métalliques qu'il abandonne ensuite cristallisés, comme dans les premières expériences de M. Klobb (2) mais qu'il était en même temps un puissant agent de sulfatation et d'oxydation envers certains sels; ces phénomènes pouvant être complètement étudiés en employant le microscope. Ceci ressort de nos études sur le fer, le nickel,

(1) *Comptes rendus*, 11 avril et 11 juillet 1892; *Société chimique*, 20 juin 1892.
(2) *Comptes rendus*, 4 avril 1892.

le cobalt et le verre (1) auxquels M. Klobb vient d'ajouter le cuivre.

Ces considérations nous ont amené, il y a quelque temps déjà, à essayer si cette réaction ne pourrait être utilisée en chimie organique. Nous indiquerons ici quelques résultats généraux, pour prendre date.

Si l'on projette dans le bisulfate fondu une matière organique quelconque, elle peut s'y dissoudre en donnant naissance à un mélange de corps soit gazeux, soit dissous dans la masse. C'est ainsi que la naphtaline, la pyridine, l'aniline plus ou moins pure, la résorcine, l'hydroquinone, etc., s'y dissolvent rapidement; la masse reprise par l'eau est limpide; on voit déjà parfaitement que les cops insolubles tels que la naphtaline, le phénol, etc., ont été modifiés. Malheureusement il y a de grandes difficultés à séparer les produits obtenus, parce qu'ils sont noyés dans le réactif. Toutefois, en attendant la résolution complète de la question, voici quelques résultats obtenus avec l'aniline.

En faisant réagir l'aniline pure sur le bisulfate, si l'on chauffe la masse assez longtemps, elle ne tarde pas à foncer en couleur et à devenir noire; dans cette masse nous avons pu reconnaître et séparer en partie, par la dialyse, un corps noir amorphe soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, une couleur violette et une couleur bleue.

Si l'on fait réagir l'aniline impure du commerce la masse se colore immédiatement en rouge; en continuant à chauffer, on passe par les tons violet, puis bleu, enfin noir.

Nous obtenons ainsi toute une série de matières colorantes (qui se forment entre 200 et 350° environ) variant du rouge au noir. Il est fort probable que ces produits sont nouveaux. Quelques-unes sont solubles dans l'alcool amylique acide ou ammoniacal, ce sont les rouges et les violets; les bleus et noirs n'y sont pas solubles, au contraire. Quelques-unes sont aussi fortement fluorescentes.

Des réactions de ces produits nous pouvons penser que ce sont, pour les premières, des produits d'oxydation de l'aniline qui se sont sulfonés et, par un chauffage plus prolongé, des produits analogues aux produits de condensation de l'aniline, mais rendus solubles par une sulfonation profonde.

Certaines de ces matières teignent directement la soie, assez mal il est vrai, peut-être par défaut de purification.

Ainsi le bisulfate d'ammonium se présente comme un agent de

(1) *Société chimique*, séance du 22 juillet 1892.

puissance variable et pouvant donner, suivant la température, des réactions fort différentes.

Nous poursuivons l'étude des corps obtenus et espérons sous peu pouvoir publier des résultats plus positifs.

N° 138. — Sur le para-diéthylbenzène; par M. H. FOURNIER.

Me proposant d'étudier les dérivés bromés, dans les chaînes latérales, du p.-diéthylbenzène, j'ai été conduit à préparer cet hydrocarbure à l'état de pureté.

J'ai songé tout d'abord à employer la méthode de M. Fittig et, d'après les indications de M. Aschenbrandt (*Ann. der Chem.*, t. 216), j'ai fait réagir le sodium sur un mélange de p.-dibromobenzène et d'iodure d'éthyle en solution dans le benzène. Mais, comme l'a constaté M. Aschenbrandt, le rendement en carbure est faible et atteint à peine les 12 0/0 du rendement théorique. Bien que j'aie fait varier de différentes manières les conditions de l'expérience, il m'a été impossible d'obtenir un rendement plus élevé.

J'ai préparé également le p.-diéthylbenzène par la méthode de MM. Friedel et Crafts. L'action du bromure d'éthyle sur le benzène ou sur l'éthylbenzène, en présence du chlorure d'aluminium, fournit un mélange de para et de métadiéthylbenzène. Ces deux carbures peuvent être séparés l'un de l'autre en les transformant en dérivés sulfoniques, suivant les indications de M. Voswinckel (*D. ch. G.*, t. 21 et 22) et il est facile de régénérer les carbures en employant la méthode proposée par M. Friedel (*C. R.* t. 100) et appliquée par lui aux dérivés sulfoniques du benzène et du naphtalène.

Le mélange des deux diéthylbenzènes, bouillant entre 176 et 184°, est transformé en sulfonates de baryum; puis on concentre la solution des sels barytiques. Le sel méta, qui est le moins soluble des deux, se sépare le premier. Dans l'eau-mère reste le sel para, ainsi qu'un peu de sel méta. Le sel méta, purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, se dépose sous forme de lamelles blanches. Quant au sel para, il est difficile de le purifier, car il est extrêmement soluble dans l'eau, et il est plus avantageux, pour avoir un produit pur, de transformer ce sel de baryum en sel de cadmium. Le sel de cadmium, relativement peu soluble dans l'eau, se sépare sous forme de grandes lames cristallines, blanches et brillantes.

M. Friedel a montré qu'on revient facilement aux carbures aro-

matiques en chauffant leurs dérivés sulfoniques avec une solution concentrée d'acide phosphorique. J'ai constaté que, si l'on traite par l'acide phosphorique les sels de baryum ou de cadmium des acides diéthylbenzènesulfoniques, on n'obtient que des quantités très faibles d'hydrocarbures. Par contre, les résultats deviennent excellents, si l'on transforme préalablement ces sels en sels de sodium. Il semble donc qu'il soit indispensable, dans la méthode de M. Friedel, de n'opérer que sur les sels alcalins des acides sulfoniques.

Dans le cas particulier des acides diéthylbenzènesulfoniques, l'opération a été conduite de la façon suivante :

30 grammes de diéthylbenzènesulfonate de sodium (méta ou para) sont chauffés dans une cornue tubulée avec 100 grammes d'acide phosphorique à 60° B. Vers 120° la masse devient entièrement liquide et à 130° la décomposition du dérivé sulfonique commence à se produire. On fait alors passer dans la cornue un courant de vapeur d'eau assez rapide, en même temps que l'on maintient la température entre 150 et 170°. Dans ces conditions les carbures sont régénérés en quantités à peu près théoriques.

Contrairement aux indications de M. Voswinckel, j'ai observé que la méthode au chlorure d'aluminium fournit, dans la préparation des diéthylbenzènes, une plus grande quantité du dérivé méta que du dérivé para. Ce qui est d'ailleurs conforme à ce que différents auteurs ont signalé pour les xylènes.

Le paradiéthylbenzène bout à 182°. Refroidi à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il se prend en une masse cristalline, blanche, qui fond ensuite vers — 35°.

Dérivés bromés du p.-diéthylbenzène dans les chaînes latérales. — Les composés résultant de l'action à chaud de 1 et de 2 molécules de brome sur 1 molécule de p.-diéthylbenzène sont liquides et difficiles à purifier. Au contraire, ceux que l'on obtient en traitant 1 molécule de carbure par 3 et par 4 molécules de brome sont solides et cristallisent facilement. Ce sont les seuls que j'étudierai ici.

P.-diéthylbenzène tribromé $C^6H^4(C^4H^7Br^3)$. — 20 grammes de p.-diéthylbenzène, chauffés au bain d'huile entre 150 et 160°, sont additionnés peu à peu de la quantité correspondante de brome (72 gr.). Le produit de la réaction, abandonné au repos, se solidifie en partie. On recueille les cristaux, on les essore entre des doubles de papier, et on les purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

On obtient ainsi des aiguilles très fines, d'un blanc légèrement grisâtre, fusibles à 105-106°.

A l'analyse ce corps a donné les résultats suivants :

	gr
Substance employée	0,4691
Bromure d'argent	0,7104

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{14}Br^2$.
Br 0/0	64.42	64.69

P.-diéthylbenzène tétrabromé $C^6H^4(C^4H^6Br^4)$. — 25 grammes de p.-diéthylbenzène sont chauffés au bain d'huile entre 150 et 160°. On y introduit goutte à goutte 120 grammes de brome. Le produit de la réaction se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'un brun jaunâtre. On l'écrase, on la lave avec du pétrole chaud, on la dissout dans un mélange bouillant de benzène (1 p.) et d'alcool (5 p.), on additionne de noir d'animal et on filtre à chaud. La substance, qui se sépare par le refroidissement, est purifiée par une nouvelle cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène.

On obtient finalement de belles aiguilles soyeuses, blanches, avec un reflet d'un jaune très pâle, fusibles à 157°, et qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr
Substance employée	0,4563
Bromure d'argent	0,7613

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}Br^4$.
Br 0/0	71.01	71.11

Le p.-diéthylbenzène tétrabromé est très soluble dans le benzène, un peu soluble dans l'alcool chaud, mais presque insoluble dans l'alcool froid. (Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 139. — Sur le benzylpenta-éthylbenzène ; par M. H. FOURNIER.

Dans le cours de recherches sur certains dérivés des éthylbenzènes, j'ai été amené à préparer du pentaéthylbenzène.

J'avais fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de benzène et de bromure d'éthyle. L'opération ayant été répétée à plusieurs reprises, et les produits soumis à la rectification, j'ai pu isoler de ceux-ci une certaine quantité de pentaéthylbenzène. Comme l'a constaté Jacobsen (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2814), la portion de ces produits bouillant entre 276 et 278° est liquide à la tempé-

rature ordinaire et se trouve uniquement formée par du penta éthylbenzène.

Il m'a paru intéressant de rechercher quelles modifications étaient apportées dans les propriétés de ce carbure par la substitution d'un groupement benzylique au dernier atome d'hydrogène de son noyau phénylique.

A cet effet, j'ai chauffé au bain d'huile un mélange de 30 gr. de pentaéthylbenzène et de 12 grammes de chlorure de benzyle additionné d'une très petite quantité de chlorure d'aluminium. La température du bain était maintenue à 120° pendant toute la durée de l'opération qui s'achève rapidement. Au bout d'une heure, j'ai traité par l'eau, agité avec de l'éther, décanté et distillé la solution éthérée.

L'éther chassé, il ne passe au-dessous de 300° qu'un peu de chlorure de benzyle et de pentaéthylbenzène qui ne sont pas entrés en réaction. La portion, qui distille au-dessus de 300°, reste longtemps en surfusion, puis finit par se prendre en masse.

Ce produit est débarrassé du pentaéthylbenzène qui l'imprègne, par essorage entre des doubles de papier et dissous dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement sous la forme d'aiguilles blanches.

Purifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,365
Acide carbonique	1,186
Eau	0,313

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{23}H^{24}$.
C	88.8	89.6
H	10.5	10.4

Ce corps constitue donc le benzylpentaéthylbenzène (pentaéthyldiphénylméthane).

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6(C^2H^5)^5.$$

Le benzylpentaéthylbenzène bout sans décomposition au-dessus de 360°. Il cristallise dans l'alcool en jolies aiguilles blanches qui fondent à 88-89°.

Il est très soluble dans le benzène, même à froid, dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Mais il l'est très peu dans l'alcool froid : 100 parties d'alcool ne dissolvent en effet que 0,9 partie de ce carbure à la température de 18°.

(Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 140. — Le poids spécifique de la soie ; par M. Léo VIGNON.

M. Léo Vignon (*C. R.*, 14 mars 1892) répond aux critiques formulées par M. de Chardonnet à propos de sa communication du 29 février 1892, relative au poids spécifique des textiles. Il prouve par des expériences, en particulier que l'élimination de l'air est complète en quelques minutes, puisque les nombres trouvés restent constants après trois jours d'exposition au vide.

M. Léo Vignon étudie en outre les nombres donnés par M. de Chardonnet et les compare à ceux qu'il a trouvés pour la densité de la soie :

	Soie grège.	Soie cuite.
M. de Chardonnet.....	1.66	1.43
M. Léo Vignon.....	1.33	1.34

M. de Chardonnet a obtenu ses nombres en opérant sur de la soie préalablement réduite en poussière, et immergée ensuite dans une solution aqueuse de borotungstate de cadmium. M. Léo Vignon prouve expérimentalement que dans ces conditions, la soie fixe les éléments métalliques de la solution employée; les nombres de M. de Chardonnet s'appliquent non à la soie dans son état d'origine, mais à la soie plus ou moins chargée de combinaisons métalliques : c'est pour cette raison qu'ils sont trop forts.

N° 141. — Étude thermochimique de certains corps organiques à fonctions mixtes ; par M. Léo VIGNON.

Des travaux récents ont montré que la méthode thermochimique est capable de fournir des données précieuses, autant pour la détermination des fonctions chimiques que pour la distinction des isomères.

Je me suis proposé, dans ce travail, d'aborder l'étude de certains corps à fonctions mixtes, et d'examiner en particulier trois substances organiques présentant d'étroites analogies, au point de vue du type initial, des modes de formation et des propriétés finales.

Ces trois corps dérivent du diphénylméthane $CH^2(C^6H^5)^2$. Ce sont :

1° Le tétraméthyldiamidodiphénylméthane

$$CH^2\begin{matrix}<C^6H^4.Az(CH^3)^2\\ C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix};$$

2° La tétraméthyldiamidobenzènecétone

$$CO\begin{matrix}<C^6H^4.Az(CH^3)^2\\<C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix};$$

3° La tétraméthyldiamidobenzènethiocétone

$$CS\begin{matrix}<C^6H^4.Az(CH^3)^2\\<C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix}.$$

Quel que soit le sens attaché aux formules schématiques que je viens d'écrire, on est autorisé à dire, par les modes de formation de ces corps, qu'ils diffèrent entre eux seulement par les noyaux

$$CH^2=, \qquad CO=, \qquad CS=,$$

En effet, ces trois substances sont obtenues à partir de 2 molécule de diméthylaniline $C^6H^5.Az(CH^3)^2$:

1° La base carbure CH^2R^2, par l'action de la formaldéhyde HCH(O);

2° La base cétone COR^2 par l'action de l'oxychlorure de carbone $CO(Cl^2)$;

3° La base thiocétone CSR^2 par l'action du chlorosulfure de carbone $CS(Cl^2)$.

En outre ces trois corps sont facilement transformables en auramine

$$\begin{matrix}&&C^6H^4.Az(CH^3)^2\\&\diagup&\\C.AzH&&\\&\diagdown&\\&&C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix}.$$

Les échantillons sur lesquels j'ai opéré étaient purs. Ils représentaient les bases libres, purifiées par plusieurs cristallisations, renfermant encore à la température ordinaire de petites quantités d'eau et d'acide chlorhydrique qui ont été dosées et dont on a tenu compte dans les calculs

	Aq. %.	HCl %.
CH^2R^2	0.40	0.27
COR^2	0.44	0.18
CSR^2	0.80	0.36

Les points de fusion étaient :

CH^2R^2	82-83°
COR^2	172-173°
CSR^2	192-193°

Ces préliminaires étant fixés, j'ai mesuré les quantités de chaleur

dégagées dans le calorimètre pour une molécule de chacune des trois bases, mise successivement en contact avec 1, 2, 3 molécules d'acide chlorhydrique.

Les bases solides (1) (1/20 de molécule comptée en grammes) ont d'abord été mises en contact avec 100 centimètres cubes d'eau, puis avec des quantités voulues de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1 mol. HCl en gr. + eau = 4 lit.).

Voici les résultats :

Quantité de chaleur dégagée vers 18°, par l'action de 1, 2, 3 mol. HCl (HCl en gr. = 4 lit.), sur 1 mol. de bases solides.

1° Tétraméthyldiamidodiphénylméthane $CH^2<\begin{matrix}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix}$:

	Cal
+ Aq, dégage	+0,06
+ 1re molécule HCl, dégage	+3,50
+ 2e molécule HCl, dégage	+2,35
+ 3e molécule HCl, dégage	+0,61

2° Tétraméthyldiamidobenzènecétone $CO<\begin{matrix}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix}$:

	Cal
+ Aq, dégage	+0,26
+ 1re molécule HCl, dégage	+0,87
+ 2e molécule HCl, dégage	+0,00
+ 3e molécule HCl, dégage	+0,00

3° Tétraméthyldiamidobenzènethiocétone $CS<\begin{matrix}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix}$:

	Cal
+ Aq, dégage	+0,22
+ 1re molécule HCl, dégage	+1,30

(L'addition d'une 2e molécule HCl amène un dégagement d'H^2S avec formation de la base COR^2).

Les chloroplatinates formés étant peu solubles, on ne peut comparer les résultats thermiques obtenus à ceux que donne la diméthylaniline (2), mais ces chiffres sont comparables pour les trois bases examinées.

La présence du groupement cétonique CO= annule sensiblement les fonctions basiques dans la base COR^2; le groupement thiocétonique CS=, laisse subsister partiellement ces fonctions.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

(1) Ces bases sont insolubles dans l'eau, les chlorhydrates sont très peu solubles.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 18 juin 1888.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la décomposition, sous l'action de la chaleur, du pentachlorure de phosphore ammoniacal; chlorazoture de phosphore et phospham; A. BESSON (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1264). — L'étude de la décomposition par la chaleur du pentachlorure de phosphore ammoniacal a été faite déjà par Liebig et Wöhler, Gerhardt, Gladstone.

L'auteur ayant obtenu une combinaison bien définie $PCl^5 8AzH^3$ [*Bull.* (3), t. **6**, p. 166], a de nouveau abordé cette question controversée.

Si on chauffe ce corps *lentement*, on constate d'abord une perte d'ammoniaque. Si l'on continue à chauffer sous pression réduite (5^{cm} de mercure environ), on constate qu'entre 175 et 200° il se sublime des cristaux ; on les isole, on les sublime une nouvelle fois dans le vide. Ces cristaux présentent la composition PCl^2Az.

Bien que ce corps soit sensiblement volatil à 100° sous pression réduite, on peut chauffer dans ces conditions la combinaison $PCl^5.8AzH^3$ jusque vers 175° sans qu'il se sublime ; il n'y préexistait donc pas et c'est un produit de décomposition qui peut se formuler

$$PCl^5 + AzH^3 = PCl^2Az + 3HCl,$$

qui avec l'excès d'ammoniaque donnera du chlorhydrate.

On voit d'après ce résultat que l'hydrogène du gaz ammoniac porterait d'abord son action sur les 3Cl fondamentaux du perchlorure.

Ce chlorazoture est un corps solide donnant par sublimation des cristaux très réfringents, fusibles à 106°. Le corps obtenu par Gladstone semble être un polymère de celui-ci, car il donne pour point de fusion 210° et par sa densité de vapeur il conduit à la formule $(PCl^2Az)^3$. Sa vapeur possède une odeur aromatique et, par l'ensemble de ses propriétés, ce chlorazoture rappelle les corps de la Chimie organique.

Si, après l'élimination du chlorazoture, on continue l'action de la chaleur sous pression réduite, quand on arrive à 200°, le chlorhydrate d'ammoniaque commence à se sublimer, et cette sublimation sera totale après une chauffe d'une centaine d'heures à 250-300° : il reste un corps solide blanc, légèrement grisâtre, qui est le phospham PAz^2H. La réaction qui lui donne naissance peut se formuler

$$PCl^5 + 2AzH^3 = PAz^2H + 5HCl.$$

Le phospham étant chauffé dans un courant d'azote ou simplement dans un tube fermé à un bout, on constate qu'il se dégage de l'ammoniaque et en même temps l'analyse montre que la proportion d'azote et d'hydrogène diminue ; les nombres de Gerhardt montrent précisément qu'à la température du rouge où il opérait, le phospham était déjà partiellement décomposé.

Au rouge vif, le phospham chauffé dans le vide ou dans un courant d'azote se détruit complètement, avec mise en liberté de phosphore. A. P.

Sur un bromazoture de phosphore; **A. BESSON** (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1479). — L'auteur a obtenu précédemment la combinaison de $PBr^5.9AzH^3$ [*Bull. soc. chim.* (3), t. **6**, p. 166]. Ce corps est chauffé avec deux fois son poids de pentabromure de phosphore, à 250° en tubes scellés pendant douze heures.

Les tubes, ouverts, laissent dégager de l'acide bromhydrique et le magma semi-fluide qu'ils contiennent est introduit dans un matras que l'on chauffe au bain d'huile sous pression réduite.

Le pentabromure non altéré commence à se sublimer, puis, vers 200°, apparaissent des cristaux blancs qui se fixent à peine au-dessus du niveau de l'huile.

On les isole, on les sublime une seconde fois dans le vide et l'on a ainsi le bromazoture PBr^2Az. Le rendement est extrêmement faible.

Le bromazoture PBr^2Az se présente par sublimation sous forme de cristaux incolores très réfringents, qui semblent affecter la forme rhomboédrique; il fond à 188-190° et commence à se sublimer à 150° dans le vide.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, moins soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme.

Un procédé analogue permet d'augmenter le rendement dans la préparation du *chlorazoture* de phosphore PCl^2Az, décrit dans le mémoire précédent.

Sur les parois d'un grand flacon, on détermine la production d'une couche de pentachlorure par réaction directe du chlore sur le trichlorure de phosphore; on chasse ensuite l'excès de chlore par un courant d'air sec, puis on fait arriver le gaz ammoniac desséché en ayant soin de maintenir le vase refroidi à 0°; la saturation du perchlorure ne se fait ainsi que superficiellement. Quand elle est terminée, on détache la croûte des parois, et, après l'avoir broyée, on l'introduit dans un matras et l'on chauffe au bain d'huile sous pression réduite.

Le chlorazoture se sublime, et par un simple lavage à l'eau on le débarrasse du perchlorure de phosphore. P. A.

Sur les phosphates de strontiane; L. BARTHE (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1267). — Les divers phosphates de strontiane du commerce contiennent de fortes proportions de carbonate, et sont des mélanges de phosphates bi- et tristrontianiques.

Voici les procédés pour obtenir des sels purs.

Le *phosphate tristrontianique neutre* $(PO^4)^2Sr^3$ s'obtient à froid quand on verse une solution ammoniacale de 90 grammes de phosphate sodique cristallisé dans une dissolution ammoniacale de 100 grammes de chlorure de strontium. Pour que les liqueurs ne contiennent pas de carbonate, on filtre avec soin la solution ammoniacale de chlorure de strontium, et l'on acidule très légèrement avec l'acide chlorhydrique celle de phosphate de soude, avant de la rendre ammoniacale.

Le phosphate de strontiane ainsi obtenu est colloïdal, légèrement teinté de bleu : il retient une grande quantité d'eau. Lavé par décantation à plusieurs reprises, puis desséché pendant quatre heures à l'étuve à 100°, il répond à la formule $(PO^4)^2Sr^3$: il conserve un aspect vitreux et une grande dureté.

La chaleur ne doit pas intervenir dans la préparation de ce phosphate tribasique, M. Berthelot ayant déjà montré que ce phosphate était susceptible de plusieurs états distincts sous des influences diverses.

Le *phosphate bistrontianique monoacide* $PO^4SrH.0,5H^2O$ s'obtient en versant une solution de 70 grammes de chlorure de strontium cristallisé, légèrement acidulée, dans une dissolution, très légèrement acidulée également, de 100 grammes de phosphate de soude cristallisé. Si l'on opère à froid ou à une température qui ne dépasse pas 50°, on obtient un phosphate de composition définie : il n'en est plus ainsi à chaud. En effet, la décomposition des phosphates bimétalliques dans l'eau bouillante a été signalée

par MM. Debray et Joly. M. Blarez a également signalé la facile dissociation des phosphates basiques de strontiane.

Le phosphate bistrontianique possède tout d'abord un état gélatineux, qu'il perd dans les quelques heures qui suivent sa précipitation : il devient alors grenu, cristalloïde. Il abandonne son dernier équivalent d'eau à la température fournie par le chalumeau à gaz et à air pendant vingt minutes environ ; il reste du *pyrophosphate de strontiane* $P^2O^7Sr^2$, légèrement bleuâtre.

Le *phosphate monostrontianique diacide* $(PO^4)^2SrH^4+2H^2O$ ne peut s'obtenir en mélangeant à volumes égaux deux solutions, l'une d'acide phosphorique trihydraté, l'autre de strontiane cristallisée ($SrO.10H^2O$) ; il se produit immédiatement dans ce cas un précipité de phosphate *bistrontianique*, dont la proportion et la composition ne varient pas, quelles que soient les températures auxquelles on opère, de 15 à 100°. Les solutions filtrées d'où s'est précipité le phosphate bistrontianique demeurent limpides.

Si, pour arriver à la préparation du phosphate monostrontianique, l'on évapore, à une température ne dépassant pas 50°, une solution faite à froid de phosphate bistrontianique dans de l'acide phosphorique dilué, on obtient des tablettes nacrées, entièrement solubles dans l'eau, et qui présentent la composition

$$(P^2O^5)^3(SrO)^2,H^2O,$$

signalée par M. Joly.

Vient-on à opérer à chaud la dissolution du phosphate dans l'acide, et à évaporer la liqueur au-dessus de 50°, on obtient un produit de composition variable et fort peu soluble dans l'eau.

On ne peut obtenir le phosphate diacide $(PO^4)^2SrH^4.2H^2O$ qu'en mettant en contact d'un excès de phosphate bistrontianique 10 grammes d'acide phosphorique à 50 0/0, étendu de 90 grammes d'eau. On filtre au bout de vingt-quatre heures, et on évapore. Les cristaux sont très lents à se former et répondent à la formule donnée plus haut. P. A.

Sur la forme cristalline des métatungstates ; G. WYROUBOFF [*Bull. Soc. min.*, t. **15**, p. 63-96]. — L'auteur a repris le travail de Scheibler (*Journ. prakt. Ch.*, t. **83**, p. 273), dans l'espoir de trouver des relations d'isomorphisme entre les métaux de la famille du cérium et ceux de la série magnésienne. Scheibler avait trouvé que la plupart des métatungstates $MO.4TuO^3+xH^2O$ sont quadratiques; M. Wyrouboff observa sur ces sels différents modes de symétrie, mais il y a lieu de remar-

quer que le réseau cristallin est toujours très voisin d'un réseau quadratique, voire même, dans quelques cas, d'un réseau cubique. Nous nous bornerons à donner le tableau qui résume les observations de l'auteur. (L'accolade indique l'isomorphisme).

BASE.	PARAMÈTRES.		NOMBRE de molécules d'eau de cristallisation.	SYMÉTRIE.
	a.	*c.*		
CaO	1,007	1,3694	10	Anorthique.
CeO	9,9838	1,1650	10	—
LaO	9,9859	1,1572	10	—
SrO	1,0556	1,3998	8	Clinorhombique.
MgO	0,6763	1,3684	8	—
ZnO	0,6626	1,3114	8	—
NiO	0,6555	1,4922	8	—
BaO	0,9962	1,3070	9,5	Orthorhombique.
CoO	0,9878	1,3764	9,5	—
DiO	0,9736	1,2952	9	—
$(AzH^4)^2O$	1	0,9747	8	Quadratique.
Rb^2O	1	0,9902	8	—
Na^2O	1	0,9930	10	—
MnO	1	0,9919	10	—
CdO	1	0,9936	10	—

L. B.

Reproduction de la percylite ; CH. FRIEDEL [*Bull. Soc. min.*, t. **15**. p. 96]. — Dans le fond d'un flacon à large goulot, on place l'hydrate de plomb obtenu en précipitant par l'ammoniaque un poids connu d'azotate de plomb et lavant par décantation à plusieurs reprises. L'hydrate est recouvert d'une couche d'eau de plusieurs centimètres, dans laquelle plonge un tube d'essai fêlé sur toute sa longueur, maintenu par un bouchon à une certaine distance de l'hydrate et renfermant une solution de chlorure cuivrique. Le chlorure est dans la proportion de 1 molécule pour 1 molécule d'hydrate plombique. A mesure que le chlorure se diffuse dans l'eau du flacon, on voit l'hydrate se colorer en bleu clair et au bout d'un temps suffisamment long (3 ou 4 semaines), toute la masse a pris un aspect cristallin et une couleur bleue assez vive. On a rajouté de temps à autre un peu d'eau distillée dans le tube, pour faciliter le passage du chlorure cuivrique dans le flacon. A la fin, tout le chlorure a disparu et l'eau du tube, comme celle du flacon, est devenue à peu près incolore. On arrête alors l'opération et l'on soumet la poudre cristal-

line bleue à la lévigation, afin de séparer d'une part les parties amorphes pouvant rester non transformées et les parties trop ténues, d'autre part, les gros cristaux.

La portion moyenne est formée en très grande partie de cristaux bleus en octaèdres quadratiques basés fortement biréfringents et possédant tous les caractères optiques trouvés par M. Mallard, pour la *boléite* (percylite argentifère du Boleo). On rencontre aussi quelques cristaux cubiques, en nombre beaucoup moindre d'ailleurs, et variable suivant les conditions de l'opération, qui paraissent correspondre à la variété cubique de la boléite. La composition du produit s'exprime par la formule PbClOH.CuClOH. Les cristaux sont accompagnés d'une certaine quantité de cristaux incolores formés de lamelles quadratiques, souvent maclés et constitués par de la *phosgénite* $CO^3(PbCl)^2$. L. B.

Solutions alcooliques d'ammoniaque ; DELÉPINE [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 496]. — Le tableau suivant résume les expériences de l'auteur sur la dissolution de l'ammoniaque dans l'alcool éthylique :

DEGRÉ DE L'ALCOOL.		100°.	96°.	90°.	80°.	70°.	60°.	50°.
0°	Poids de gaz par litre...	130,5	146,0	173,0	206,5	»	246,0	301,5
	Densité.....	0,782	0,783	0,800	0,808	»	0,830	0,835
	Coefficient de solubilité..	209,5	245,0	302,5	390,0	»	501,5	697,7
10°	Poids de gaz par litre...	108,5	120,0	137,5	167,0	»	198,25	227,0
	Densité.....	0,787	0,803	0,794	0,800	»	0,831	0,850
	Coefficient de solubilité..	164,3	186,0	234,4	288,0	»	373,0	438,6
20°	Poids de gaz par litre...	75,0	97,5	102,0	119,75	137,5	152,5	182,7
	Densité.....	0,791	0,788	0,795	0,821	0,829	0,842	0,869
	Coefficient de solubilité..	106,6	147,8	158,3	190,5	223,0	260,8	338,2
30°	Poids de gaz par litre...	51,5	74,0	77,0	81,75	100,3	129,5	152,0
	Densité.....	0,798	0,791	0,796	0,826	»	0,846	0,883
	Coefficient de solubilité..	97,0	106.7	114,0	121,6	»	211,6	252,0

L'alcool méthylique, contenant moins de 3 0/0 d'acétone, a fourni les résultats suivants :

0°	Poids de gaz par litre.....	218,0
	Densité.....	0,770
	Coefficient de solubilité.....	425,0

AD. F.

Sur la composition de l'eau et la loi des volumes de Gay-Lussac ; A. LEDUC (*C. R.* 1892, t. **115**, p. 41). — Le rapport de la densité de l'oxygène à celle de l'hydrogène étant 15,90 [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **7**, p. 144], l'auteur a repris l'expérience de Dumas sur la synthèse de l'eau pour voir si la méthode chimique donnerait le même nombre que la méthode physique.

L'expérience, faite avec toutes les précautions, a donné 15,880 pour poids atomique de l'oxygène à moins de 1/5000. P. A.

Sur les sels azotés du platine ; M. VÈZES (*C. R.* 1892, t. **115**, p. 44). — L'auteur a déjà décrit plusieurs sels chloro-, bromo- et iodoazotés du platine et du potassium [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **4**, p. 848 ; t. **6**, p. 175 ; t. **7**, p. 148]. Grâce aux nouvelles recherches, ces composés forment les séries régulières suivantes :

I. Série chloroazotée. — *Platomonochloronitrite de potassium* $Pt(AzO^2)^3ClK^2 + 2H^2O$, obtenu par l'action ménagée de l'acide chlorhydrique sur le platonitrite. Paillettes brillantes jaune pâle, très solubles. Sa solution est très stable.

Platodichloronitrite de potassium $Pt(AzO^2)^2Cl^2K^2$, obtenu par l'action du chloroplatinite de potassium sur le platonitrite. Aiguilles clinorhombiques jaune d'or, très solubles. C'est le terme le plus important de la série chlorée, à cause de la stabilité de ses solutions et de sa formation constante dans toutes les réactions qui donnent naissance à des composés chloroazotés.

Platitrichloronitrite de potassium $Pt(AzO^2)^4Cl^2K^2$, mentionné antérieurement sous le nom de *platichloronitrite*.

Platitrichloronitrite de potassium $Pt(AzO^2)^3Cl^3K^2$, obtenu par l'action ménagée de l'eau de chlore sur le platomonochloronitrite. Prismes jaunes, très solubles. Sa solution est stable.

Platipentachloronitrite de potassium $Pt(AzO^2)Cl^5K^2 + H^2O$, décrit antérieurement sous le nom de *chloroplatinate nitrosé*, avec la formule $Pt(AzO)Cl^5K^2 + H^2O$.

II. Série bromoazotée. — *Platomonobromonitrite de potassium* $Pt(AzO^2)^3BrK^2 + 2H^2O$, obtenu par l'action ménagée de l'acide bromhydrique sur le platonitrite. Paillettes brillantes jaune pâle, très solubles. Isomorphe du platomonochloronitrite. Sa solution est très stable.

Platodibromonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^2Br^2K^2 + H^2O$, mentionné antérieurement sous le nom de *platobromonitrite*.

Platidibromonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^4Br^2K^2$, mentionné antérieurement sous le nom de *platibromonitrite*.

Platitribromonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^3Br^3K$, mentionné antérieurement sous le nom de *platibromonitrosonitrite*, avec la formule $Pt(AzO)(AzO^2)^2Br^3K^2$.

Platitétrabromonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^2Br^4K^2$, obtenu par l'action ménagée du brome sur le platonitrite. Prismes rouges, solubles dans l'eau, avec décomposition partielle en bromoplatinate, platodibromonitrite et vapeurs nitreuses.

III. Série iodoazotée. — *Platodiiodonitrite de potassium* $Pt(AzO^2)^2I^2K^2 + 2H^2O$, décrit par Nilson [*J. für prakt. Chem.* (2), t. **21**, p. 172], sous le nom de *plato-iodonitrite*.

Platitétra-iodonitrite de potassium $Pt(AzO^2)^2I^4K^2$, déjà signalé sous ce nom.

Platipenta-iodonitrite de potassium $Pt(AzO^2)I^5K^2$, mentionné antérieurement sous le nom d'*iodoplatinate nitrosé*, avec la formule $Pt(AzO)I^2K^2$.

Ces séries présentent encore quelques lacunes. Mais si l'on se préoccupe seulement des types de composés qu'elles renferment, on a les séries générales suivantes, dans lesquelles X représente l'atome d'un élément halogène quelconque :

$Pt(AzO^2)^4K^2$,	$Pt(AzO^2)^4X^2K^2$,
$Pt(AzO^2)^3XK^2$,	$Pt(AzO^2)^3X^3K^2$.
$Pt(AzO^2)^2X^2K^2$,	$Pt(AzO^2)^2X^4K^2$,
»	$Pt(AzO^2)X^5K^2$,
PtX^4K^2.	PtX^6K^2. P. A.

Sur un sel chloro-azoté du palladium ; M. VÈZES (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 111). — Dans un mémoire précédent, l'auteur a décrit le sel $Pt(AzO^2)^2Cl^2K^2$, le plus stable des composés chlorés nitrés.

Le *palladium* lui a fourni un composé analogue. On l'obtient de plusieurs manières :

1° Action ménagée de l'acide chlorhydrique sur le palladionitrite de potassium, en proportions conformes à la formule $Pd(AzO^2)^4K^2 + 2HCl$. La liqueur, chauffée, passe du jaune d'or au rouge vif avec dégagement de vapeurs nitreuses, et fournit, après avoir été fortement concentrée, de beaux cristaux dichroïques jaune-brun, agissant sur la lumière polarisée. Leur formation correspond à l'équation

$$Pd(AzO^2)^4K^2 + 2HCl = Pd(AzO^2)^2Cl^2K^2 + 2AzO^2H.$$

2° Action ménagée de l'azotite de potassium sur le chloropalladite de potassium, conformément à l'équation

$$PdCl^4K^2 + 2AzO^2K = Pd(AzO^2)^2Cl^2K^2 + 2KCl.$$

3° Action du chloropalladite de potassium sur le palladionitrite de potassium, en proportions équivalentes :

$$PdCl^4K^2 + Pd(AzO^2)^4K^2 = 2Pd(AzO^2)^2Cl^2K^2.$$

Le sel obtenu par ces diverses méthodes se présente sous la forme de cristaux très simples, isomorphes de ceux du platodichloronitrite. Ils sont formés des faces m (110), o^2 (012) et g^1 (010), manquant souvent et médiocrement plane. Mâcle parallèle à m. Pas de clivages.

Prismes clinorhombiques de 123° 41′ :

$$a : b : c :: 0{,}55041 : 1 : 0{,}60331; \qquad \beta = 76°31',5.$$

L'extinction dans g^1 se fait à 8° de l'axe vertical dans l'angle aigu des axes. Dichroïsme notable : image orangée pour les vibrations perpendiculaires à l'allongement, jaune pour les vibrations parallèles.

Desséché par compression sur du papier à filtrer, ce sel est inaltérable à l'air. Au rouge sombre, il dégage des vapeurs nitreuses et laisse un résidu de palladium et de chlorure de potassium.

Il se dissout dans 3 fois son poids d'eau froide et 2 fois son poids d'eau bouillante. La solution est très stable.

Le chlore ou l'acide chlorhydrique le transforme à chaud en chloropalladite ; mais la transformation n'est complète qu'après plusieurs évaporations à sec avec de l'acide chlorhydrique.

L'azotite de potassium en excès le transforme à l'ébullition en palladionitrite de potassium. P. A.

Chlorures doubles formés par le chlorure de lithium et les chlorures de la série magnésienne ; A. CHASSEVANT (*C. R.*, 1892, t. **115**. p. 113). — L'auteur a déjà obtenu un chlorure double de cuivre et de lithium [*Bull. Soc. chim.*, (3), t. **7**. p. 120].

Chlorure double de manganèse et de lithium $MnCl^2,LiCl,3H^2O$. — On obtient ce composé en mélangeant 1 équivalent de chlorure de manganèse avec 1 équivalent de chlorure de lithium ; on concentre la liqueur au bain-marie jusqu'à ce que la solution devienne jaune-paille ; on laisse refroidir dans une atmosphère sèche, sur l'acide sulfurique. Il se dépose, pendant le refroidissement, de

longues aiguilles roses constituées par le chlorure double de manganèse et de lithium. Ces cristaux sont très déliquescents. Abandonnés à l'air libre sur des feuilles de papier, ils se décomposent. Le chlorure de lithium entre en solution en imprégnant le papier, et le chlorure de manganèse restant à l'état solide forme une masse opaque spongieuse, qui conserve la forme du cristal primitif.

Dans une atmosphère bien sèche ou si on les chauffe à 120°, ces cristaux s'effleurissent, perdent leur eau, et laissent dégager de l'acide chlorhydrique. Il reste, finalement, une masse brune qui contient du chlorure de lithium et de l'oxyde de manganèse.

Ce composé est dissociable par l'eau et il n'est stable en solution qu'en présence d'un excès d'un de ses composants, le chlorure de lithium.

Chlorure double de fer et de lithium $FeCl^2,LiCl,3H^2O$. — Ce composé, qui présente les mêmes propriétés que celui de manganèse, ne peut s'obtenir qu'au sein d'une atmosphère d'acide carbonique. Une faible quantité d'oxygène suffit pour le décomposer et pour transformer le sel de protoxyde de fer en sel de sesquioxyde.

Pour l'obtenir on doit attaquer directement le fer par l'acide chlorhydrique dans un ballon rempli de gaz acide carbonique, et l'on y ajoute le chlorure de lithium.

Ce sel cristallise en aiguilles blanches légèrement verdâtres, qu'on doit recueillir dans des flacons pleins d'acide carbonique.

Chlorure double de nickel et de lithium $NiCl^2,LiCl,3H^2O$. — Ce sel s'obtient en petits cristaux jaune-verdâtre, lorsqu'on fait cristalliser dans le vide sur l'acide sulfurique la solution obtenue en mélangeant 1 équivalent de chlorure de lithium avec 1 équivalent de chlorure de nickel. Ce composé est comme les précédents dissociable par l'eau et décomposable par la chaleur. Il est soluble dans l'alcool absolu et donne une solution verte, d'où se dépose une poudre jaune d'or formée de petits cristaux microscopiques, semblables à ceux obtenus dans l'eau.

Chlorure double de cobalt et de lithium $CoCl^2,LiCl,3H^2O$. — Ce composé s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent; il se présente sous l'aspect de magnifiques cristaux bleus.

Ces cristaux sont très déliquescents, décomposables par la chaleur, dissociables par l'eau et ne sont stables en solution aqueuse qu'en présence d'un de leurs composants, le chlorure de lithium.

Ils se dissolvent facilement dans l'alcool absolu sans décomposition, et les cristaux qui s'en déposent sont identiques à ceux

obtenus dans la solution aqueuse. Cette propriété permet de purifier ce sel par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool.

Tous ces composés possèdent la coloration du chlorure anhydre du métal qui entre dans leur composition. Ainsi, le chlorure double de nickel et de lithium est jaune ; le chlorure double de cobalt et de lithium est bleu.

La chaleur les décompose en donnant naissance soit à un oxychlorure, soit à un oxyde du métal qui entre dans leur combinaison.

Ils sont tous efflorescents dans une atmosphère sèche, et, dans ces conditions, perdent de l'acide chlorhydrique.

Ces composés sont isomorphes. P. A.

Sur les fluorures de nickel et de cobalt anhydres et cristallisés; C. POULENC (*C. R.*, t. **114**, p. 1426). — L'auteur a étudié dans un précédent travail [*Bull.* (3), t. **7**, p. 381] les fluorures *doubles* de nickel et de potassium, de cobalt et de potassium ; il annonce que les formules données dans ce mémoire ont été mal transcrites et qu'on doit écrire $NiFl^2,2KFl$ et $CoFl^2,2KFl^2$.

Pour obtenir les fluorures *simples*, anhydres et cristallisés, on fait réagir d'abord un excès de fluorure d'ammonium sur les chlorures anhydres ; on maintient le tout en fusion pendant un quart d'heure, on laisse refroidir lentement et on obtient un mélange de fluorure *double* ammonique et de chlorure d'ammonium. Par lavages à l'alcool fort et bouillant on élimine ce dernier sel. Le fluorure double amorphe est ensuite décomposé au rouge sombre, en fluorure d'ammonium qui se volatilise et fluorure métallique amorphe. Il faut opérer dans un gaz inerte pour éviter l'oxydation. Enfin, le fluorure amorphe, chauffé dans l'acide fluorhydrique anhydre, se transforme en sel cristallisé.

Fluorure de nickel. — Le fluorure double de nickel et d'ammonium est une poudre jaunâtre amorphe, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Sa décomposition par la chaleur donne le fluorure de nickel amorphe, composé également jaune, qui est presque insoluble dans l'eau. Sa transformation en fluorure cristallisé s'effectue de la façon suivante.

Le fluorure amorphe est placé dans une nacelle de platine qu'on introduit dans un tube de même métal. Ce tube, qui est parcouru durant l'opération par un courant continu d'acide fluorhydrique, est entouré d'un manchon en terre réfractaire. Le tout est porté au rouge blanc, dans un four Wiesnegg à retour de flammes, au

moyen d'un chalumeau Schlœsing alimenté par de l'air comprimé. La température de 1200 à 1300° est maintenuo pendant une demi-heure environ. Après refroidissement complet dans l'acide fluorhydrique, on trouve le fluorure amorphe complètement transformé en fluorure de nickel cristallisé. Le tube de platine est tapissé de belles aiguilles vertes, très brillantes, dues à la volatilisation partielle du fluorure cristallisé, mais on ne remarque aucune trace de corps fondu. Le fluorure de nickel, dans cette expérience, se volatilise donc sans fondre.

Le fluorure de nickel se présente sous forme de prismes allongés d'un beau vert. Il est presque insoluble dans l'eau, environ 1/5000e, et complètement insoluble dans l'alcool et l'éther. Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique ne l'attaquent pas, même à chaud ; ce qui semble l'éloigner du chlorure de nickel pour le rapprocher de l'oxyde vert cristallisé. Sa densité est de 4,63 par rapport à l'eau.

Chauffé en présence de l'air, il se transforme en oxyde de nickel. Le soufre donne du sulfure de nickel noir, l'hydrogène le réduit au rouge.

La vapeur d'eau le décompose avec production d'un oxyde noir conservant la forme cristalline du fluorure. A plus haute température, il se forme de l'oxyde vert, conservant toujours la même forme. L'hydrogène sulfuré le transforme, au rouge, en sulfure jaune cristallisé et acide fluorhydrique. Le gaz acide chlorhydrique décompose à chaud le fluorure de nickel avec production de chlorure. Les carbonates alcalins fondus le transforment en oxyde de nickel et fluorure alcalin.

Fluorure de cobalt $CoFl^2$. — Le fluorure de cobalt est une poudre rosée assez soluble dans l'eau.

Chauffé dans les mêmes conditions que le nickel dans l'acide fluorhydrique anhydre, il commence par fondre en une masse rouge-rubis translucide à cassure nettement cristalline. Ce fluorure fondu ne se volatilise que très difficilement à une température voisine de 1400°. Il se différencie donc nettement du fluorure de nickel qui se volatilise sans fondre.

Le fluorure de cobalt anhydre et cristallisé se présente sous forme de petits prismes roses et ramifiés. Il est un peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 4,43.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique l'attaquent lentement à froid, mais plus rapidement à chaud. Les propriétés chimiques du fluorure de cobalt ressemblent à celles du fluorure de nickel. P. A.

Sur les permolybdates; E. PECHARD. (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1358). — L'auteur avait indiqué la formation d'un acide permolybdique $Mo^2O^74H^2O$ par l'addition d'eau oxygénée à la solution d'un molybdate alcalin [*Bull. Soc. chim.* (3) t. **6** p. 174]. Il décrit maintenant quelques nouveaux sels.

Permolybdate de soude. — Du bimolybdate de soude fondu est finement pulvérisé et mélangé à de l'eau oxygénée. Le sel, peu soluble dans l'eau pure, se dissout alors facilement si on chauffe un peu, et la liqueur jaune ainsi obtenue, soumise à l'évaporation, donne des cristaux prismatiques jaunes, qui sont extrêmement solubles dans l'eau. La dissolution de ce sel peut être précipitée par l'alcool, et la poudre cristalline ainsi obtenue, laisse dégager, pendant la dessiccation, une forte odeur d'aldéhyde.

Le permolybdate de soude fond à 80° dans son eau de cristallisation, et le liquide jaune qui résulte de cette fusion laisse dégager vers 200° des bulles d'oxygène, qui produisent un phénomène analogue au rochage. Le résidu de la calcination du sel est du bimolybdate blanc.

Ce sel a une composition qui correspond à la formule

$$NaMoO^4 + 3H^2O.$$

Permolybdate de magnésie. — Ce sel s'obtient comme le sel de soude, en soumettant à l'évaporation une dissolution du bimolybdate de magnésie dans l'eau oxygénée. Ce sel, très soluble, se dépose sous forme de fines aiguilles groupées autour d'un centre et sa composition correspond à la formule

$$MgMo^2O^8 + 10H^2O.$$

Permolybdate de baryte. — Ce sel a été préparé par dissolution du bimolybdate de baryum dans l'eau oxygénée ou par double décomposition entre le permolybdate d'ammonium et le chlorure de baryum, en chauffant vers 80°. Ce sont des octaèdres jaunes, agissant sur la lumière polarisée, répondant à la formule $Mo^2O^8Ba + 2H^2O$.

Permolybdate des métaux lourds. — On les obtient par double décomposition, au moyen du nitrate métallique et du permolybdate d'ammonium.

Le *sel de cuivre* est un précipité jaune-verdâtre, soluble dans l'ammoniaque et les acides chlorhydrique et nitrique. Sa formule est $Mo^2O^8Cu + H^2O$.

Le *sel d'argent* s'obtient en mélangeant du permolybdate d'am-

moniaque et du nitrate d'argent. La dissolution limpide laisse déposer à une douce chaleur des octaèdres jaunes et microscopiques. Ce sel, dont la composition correspond à la formule $AgMoO^4$, laisse dégager de l'oxygène sous l'action de la chaleur et le résidu est une masse fondue de bimolybdate d'argent.

Le *sel mercureux* est un précipité orangé, qui s'obtient quand on mélange une dissolution acide de nitrate mercureux avec du permolybdate d'ammoniaque. Ce sel a permis, dans certaines analyses, la séparation de l'acide permolybdique et des bases alcalines. P. A.

Sur l'acide permolybdique ; E. PECHARD. (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1481). — On peut préparer une dissolution de cet acide par les procédés suivants :

1° On décompose le permolybdate de baryum par la quantité équivalente d'acide sulfurique. La liqueur jaune, séparée par filtration du sulfate de baryum formé, contient l'acide permolybdique.

2° L'hydrate molybdique $MoO^3.2H^2O$, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'eau oxygénée légèrement chauffée, et donne de l'acide permolybdique.

3° L'oxyde bleu de molybdène et le molybdène métallique sont attaqués à froid par l'eau oxygénée, qui les transforme en acide permolybdique.

En évaporant dans le vide sec, à la température ordinaire, la dissolution jaune-orangé obtenue par une des préparations précédentes, il se dépose une poudre cristalline, jaune, soluble dans l'eau. La dissolution d'acide permolybdique peut être portée à l'ébullition sans être altérée. Les acides forts n'ont aucune action sur elle, sauf l'acide chlorhydrique, qui ramène cet acide à l'état d'acide molybdique avec dégagement de chlore. Les corps réducteurs, comme le chlorure stanneux et le sulfate de fer, décomposent la dissolution d'acide permolybdique en la transformant en oxyde bleu.

L'acide permolybdique cristallisé a une composition qui correspond à la formule $Mo^2O^7 + 5H^2O$. Son analyse s'effectue en le soumettant à l'action de la chaleur. A 100°, le corps perd quatre molécules d'eau, et ce n'est qu'à plus haute température que l'acide perd en même temps la dernière molécule d'eau et l'oxygène.

Si on remarque que les sels de cet acide ont pour formule MoO^4M, on doit lui attribuer la formule $MoO^4H + 2H^2O$. P. A.

La dissolution de chacun de ces composés dans 6 litres d'eau à + 20° a donné

	Cal
P	+12,09
R	+20,51
H	+20,70

Elle est complète en deux ou trois minutes et peut être faite dans le calorimètre ouvert. Seule l'hydroquinone disodée s'oxyde un peu, comme l'indique la marche du refroidissement après l'expérience ; la chaleur de dissolution obtenue pour ce composé peut donc être trop élevée, probablement de deux ou trois dixièmes de calorie.

Enfin les chaleurs de neutralisation ont donné, pour les réactions,

$$C^6H^5NaO^2(1^{éq} = 4^{lit}) + NaHO(1^{éq} = 2^{lit}),$$

	Cal
P	+1,48
R	+7,10
H	+6,18

nombres très voisins de ceux obtenus par MM. Berthelot et Werner à + 10°, soit : + 1,405, + 7,36 et + 6,36.

On peut dès lors calculer la réaction suivante

$$C^6H^6O^2 \text{ sol.} + Na^2 \text{ sol.} = H^2 \text{ gaz.} + C^6H^4Na^2O^2 \text{ sol.},$$

	Cal
P	+78,05
R	+77,19
H	+74,72

et comme le premier équivalent du métal

dégage

	Cal
P	+44,29
R	+38,70
H	+39,15

on en déduit, pour le second équivalent de sodium,

$$C^6H^5NaO^2 \text{ sol.} + Na \text{ sol.} = H \text{ gaz.} + C^6H^4Na^2O^2 \text{ sol.}.$$

	Cal
P	+33,76
R	+38,49
H	+35,57

La comparaison de ces nombres fournit des résultats nouveaux :

1° Pour la pyrocatéchine, la valeur totale est + 78,05 et la

valeur moyenne + 39,025, précisément le nombre que donne le phénol ordinaire. Il y a donc analogie entre ces faits et ceux présentés par les alcools monoatomiques primaires comparés au glycol.

La première fonction paraît plus acide que le phénol ordinaire et la seconde offre une différence égale et de signe contraire, apparence que l'on peut attribuer, comme dans le cas du glycol, à une combinaison intramoléculaire de la seconde fonction libre avec celle qui a subi la substitution. Pour la pyrocatéchine, cette combinaison dégagerait + 5^{cal},26 ; avec le glycol + 5,67 (liquide), et + 4,34 (solide).

2° Avec la résorcine, les deux fonctions n'étant pas contiguës, l'écart est moindre ou même presque nul : (+ 38,70 et + 38,49) parce que la combinaison intramoléculaire ne se forme pas. De plus, ces nombres, outre qu'ils sont presque égaux, sont inférieurs à la valeur moyenne + 39^{cal} parce que l'éloignement des deux OH diminue l'acidité.

3° Avec l'hydroquinone, on observe une différence appréciable entre les deux nombres (+ 39,15 et + 35,57) mais la valeur moyenne 17,36 est bien inférieure à + 39^{cal}. Le premier résultat rapproche l'hydroquinone de la pyrocatéchine et d'autre faits d'ordre chimique ont indiqué déjà une analogie étroite entre les dérivés ortho et para. Observons d'autre part que la diminution de la valeur moyenne de l'acidité semble en contradiction avec le premier fait. P. A.

Préparation et chaleur de formation de la résorcine et de l'hydroquinone monosodées ; R. DE FORCRAND (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1370). — Ces corps ont été préparés suivant la méthode ordinaire, en dissolvant le métal dans une dissolution alcoolique du phénol et chassant l'alcool par la chaleur, toutes les opérations étant faites dans une atmosphère d'hydrogène.

Les dérivés méta et para sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que la pyrocatéchine sodée. Ils retiennent aussi l'alcool avec plus d'énergie et se colorent plus rapidement encore en présence de l'air, le premier en jaune verdâtre, puis en brun ; le second en vert foncé, puis en bleu. Enfin la résorcine monosodée est très hygroscopique.

Vers + 20°, la dissolution dans 4 litres d'eau de 1 équivalent (132^{gr}) de ces composés a donné :

	Cal
Pour le dérivé méta	+ 8,82
Pour le dérivé para	+ 7,01

Les chaleurs de dissolution des deux oxyphénols sont, à la même température :

	Cal
Résorcine.....	—3,79
Hydroquinone.....	—4,42

$\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}$ $1^{éq} = 132^{gr} = 2^{lit}$ d'eau

Enfin, les chaleurs de neutralisation par la soude (chaque corps dissous dans 2 litres d'eau) :

	Cal
Résorcine.....	+8,23
Hydroquinone.....	+7,50

On en déduit :

	Cal
$C^6H^6O^2$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^5NaO^2$ sol. :	
Résorcine.....	+ 38,70
Hydroquinone.....	+ 39,15
$C^6H^6O^2$ sol. + NaHO sol. = H^2O sol. + $C^6H^5NaO^2$ sol. :	
Résorcine.....	+ 6,83
Hydroquinone.....	+ 7,28
C^6 sol. (diam.) + H^5 gaz + Na sol. + O^2 gaz = hydroquinone monosodée solide.....	+125,25

Le phénol ordinaire C^6H^6O solide donnerait, pour la première réaction, $+39^{Cal},10$, et la pyrocatéchine $+44^{Cal},29$.

Les nombres $+38^{Cal},70$ et $+39^{Cal},15$, fournis par les isomères méta et para, sont très voisins et se confondent sensiblement avec celui du phénol ordinaire, $+39^{Cal},10$. La moyenne est $+38^{Cal},98$, (ou environ 39^{Cal}). Au contraire, ils sont tous bien inférieurs de plus de 5 à $+44^{Cal},29$.

Ainsi, l'on voit, d'une part, que lorsque les deux fonctions phénoliques sont en position méta ou para, c'est-à-dire séparées par des groupements hydrocarbonés, celle qui réagit la première se comporte comme le phénol ordinaire, d'autre part, que dans la position ortho, il y a exagération apparente de la valeur de la première fonction qui réagit. P. A.

Recherches sur les pyrogallols sodés ; R. DE FORCRAND (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 46). — On peut obtenir ces composés soit en dissolvant le sodium dans une solution alcoolique de pyrogallol, soit en mélangeant deux solutions aqueuses d'alcali et de phénol, en opérant dans les deux cas dans une atmosphère d'hydrogène et séchant à 150°.

Par la première méthode, on a des produits presque incolores, mais retenant toujours de l'alcool. La seconde méthode, mauvaise pour les dérivés mono- et disodés, permet de préparer le pyro-

gallol trisodé presque pur et incolore, mais renfermant des quantités de sodium s'écartant légèrement de la théorie.

Pour déterminer la chaleur de dissolution des dérivés sodés formés en présence d'alcool, on les a dissous dans de l'acide sulfurique, et on a déduit les chaleurs de dissolution dans l'eau, connaissant les chaleurs de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique et par le pyrogallol.

Tous calculs faits, on trouve :

	Cal
Pyrogallol monosodé (4^{lit})	+ 3,05 pour 148^{gr}
— disodé (6^{lit}).....	+11,22 pour 170
— trisodé (8^{lit})	+18,42 pour 192

D'où l'on déduit :

	Cal
$C^6H^6O^3$ sol. + Na sol. = H gaz. + $C^6H^5NaO^3$ sol....	+ 41,76
$C^6H^5NaO^3$ sol. + Na sol. = H gaz. + $C^6H^4Na^2O^3$ sol.	+ 41,08
$C^6H^4Na^2O^3$ sol. + Na sol. = H gaz. + $C^6H^3Na^3O^3$ sol.	+ 36,57
$C^6H^6O^6$ sol. + Na^3 sol. = H^3 gaz + $C^6H^3Na^3O^3$ sol..	+120,41 (=40,14 × 3)

On voit que les valeurs respectives des trois fonctions décroissent d'une façon continue, et que la valeur moyenne + 40,14 est plus élevée que celle du phénol ordinaire.

Mais ces nombres sont trop élevés, car les produits renfermaient de l'alcool. L'étude des produits obtenus par la seconde méthode permet de faire la correction nécessaire.

On trouve, en effet, pour la chaleur de dissolution du pyrogallol trisodé exempt d'alcool, $C^6H^3Na^3O^3$, le nombre + 22^{cal},74, ce qui donne :

$C^6H^6O^3$ sol. + Na^3 sol. = H^3 gaz. + $C^6H^3NaO^3$ sol..... +116^{Cal},09

Soit + 38^{cal},70 × 3, au lieu de + 120,41, soit + 40,14 × 3.

La différence + 22,74 — 18,42, ou bien + 120,41 — 116,09, soit + 4^{cal},32, représente la chaleur de combinaison de l'alcool et du pyrogallol trisodé ; c'est le même nombre que pour beaucoup de composés analogues.

Bien que la seconde méthode ne fournisse pas les dérivés mono- et disodés purs, on peut admettre, sans erreur sensible, que l'alcool y est combiné de la même manière, et le calcul donne alors, pour les trois fonctions :

+ 41,34, + 39,09 et + 35,66.

La valeur totale + 116,09 est mesurée avec précision, et chacun des trois nombres à moins de 0^{cal},5 près.

On voit immédiatement que ces valeurs diminuent régulièrement; les deux différences sont + 2,25 et + 3,43. La valeur intermédiaire + 39,09 est exactement celle du phénol ordinaire + 39,10. La valeur moyenne des deux autres + 38^{cal},5 est un peu plus faible; elle est presque égale à la valeur moyenne de la résorcine + 38^{cal}.6.

La valeur moyenne des trois fonctions, + 38,70, est un peu plus faible que celle de la pyrocatéchine + 39,02 et du phénol ordinaire + 39,10; mais elle dépasse un peu celle de la résorcine + 38,60, et beaucoup celle de l'hydroquinone + 37,36.

Bien que tous ces nombres, sauf le dernier (hydroquinone + 37,36), ne soient pas très différents, il y a, dans ces rapprochements, et aussi dans la manière dont les trois valeurs apparentes diminuent, des arguments nouveaux qui permettront de discuter la question un peu obscure des isoméries des phénols triatomiques. P. A.

De la fixation de l'iode par l'amidon; G. ROUVIER (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 749 et 1366). — L'auteur a montré [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **7**, p. 272] qu'il existe plusieurs composés formés par l'iode et l'amidon.

D'après une série d'analyses, le composé qui se forme en présence d'un excès d'amidon a pour composition $(C^6H^{10}O^5)^2I$.

P. A.

Étude thermique des acides bibasiques organiques. Acides méthylmalonique et méthylsuccinique. Influence de l'isomérie; G. MASSOL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1373). — Dans un travail précédent [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **6**, p. 552] l'auteur avait signalé la diminution de la quantité de chaleur dégagée dans la formation des sels solides, quand le poids moléculaire s'élève. Mais dans la série normale, à mesure que le poids moléculaire s'élève, les groupes CO^2H s'éloignent. Il était intéressant de rechercher ce qui arriverait avec les acides non normaux où le poids moléculaire s'élève sans que la distance des groupes augmente.

Voici les chaleurs de formation de différents sels, calculés à l'état solide.

	Acide malonique.	Acide méthyl-malonique.	Acide succinique.	Acide méthyl-succinique.
	Cal	Cal	Cal	Cal
1er KOH	+27,87	+28,16	+26,26	+24,85
2^{e} KOH.....	+20,70	+20,96	+20,14	+20,33
Sel neutre	+48,57	+49,12	+46,40	+45,18

	Acide malonique.	Acide méthyl-malonique.	Acide succinique.	Acide méthyl-succinique.
	Cal	Cal	Cal	Cal
1er NaOH.....	+25,86	»	+20,19	»
2e NaOH.....	+15,60	»	+19,83	»
Sel neutre.....	+41,46	+40,5	+40,02	»

On voit :

1° Que l'acide méthyl-malonique ou iso-succinique dégage plus de chaleur que son isomère l'acide succinique, et qu'il se rapproche de l'acide malonique;

2° Que l'acide méthyl-succinique ou pyrotartrique ordinaire dégage autant de chaleur que l'acide succinique;

L'écartement des groupes CO^2H dans les différents homologues est donc la cause des variations thermochimiques. P. A.

Sur l'acide pyrotartrique normal ou glutarique ; G. MASSOL (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1437). — Chaleur de dissolution de l'acide glutarique :

$pm = 132$ éq. dans 4^{lit} absorbent..... $-5^{Cal},36$ (vers 20°)

Glutarate acide de potasse. — Chaleur de neutralisation :

$C^5H^8O^4 (pm = 4^{lit}) + KOH (pm = 2^{lit})$..... $+13^{Cal},73$

Le sel anhydre se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur $-4^{Cal},44$.

Glutarate neutre de potasse. — Chaleur de neutralisation :

	Cal
$C^5H^7O^4K (pm = 6^{lit}) + KOH (pm = 2^{lit})$.....	+12,65
$C^5H^8O^4 (pm = 4^{lit}) + 2KOH (pm = 2^{lit})$.....	+26,38

Le sel neutre anhydre se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur $+4^{Cal},57$.

Chaleur de formation des glutarates solides :

	Cal
$C^5H^8O^4$ sol. + KOH sol. = $C^5H^7O^4K$ sol. + H^2O sol.....	+26,70
$C^5H^7O^4K$ sol. + KOH sol. = $C^5H^6O^4K^2$ sol. + H^2O sol.....	+17,53
$C^5H^8O^4$ sol. + 2KOH sol. = $C^5H^6O^4K^2$ sol. + $2H^2O$ sol.....	+44,23

Ces nombres comparés à ceux fournis par les homologues inférieurs confirment la règle déjà énoncée.

Dans la série oxalique (acides normaux) la chaleur de formation des sels diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

Si on compare l'acide glutarique, normal, à l'acide méthylsuccinique :

$C^5H^8O^4$ sol. + 2KOH sol. = $C^5H^6O^4K^2$ sol. + $2H^2O$ sol..... $+45^{Cal},18$

on observe que l'acide normal dégage moins de chaleur que l'acide non normal. Le même fait peut être constaté en comparant les chaleurs de formation du succinate neutre de potasse $+46^{Cal},46$ et de l'isosuccinate ou méthylmalonate de potasse $+49^{Cal},12$.

Les chaleurs de formation des sels des diacides organiques normaux sont inférieures à celles de leurs isomères non normaux.

P. A.

Combinaisons organométalliques des cétones aromatiques; E. LOUISE et PERRIER (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1377). — En chauffant au réfrigérant ascendant une cétone aromatique dissoute dans le sulfure de carbone et ajoutant peu à peu une molécule de chlorure anhydre d'aluminium ou de fer, on détermine une combinaison quelquefois amorphe, souvent cristallisée, de la cétone et du chlorure.

Ces composés, comme il est facile de le prévoir, sont altérables à l'air humide, moins cependant que le chlorure métallique qui entre dans leur composition; ils peuvent être conservés dans l'air sec.

Ces combinaisons se forment généralement mieux avec les cétones à l'état naissant qu'avec des produits déjà formés; ainsi, par exemple, tandis que le *benzoylmésitylène* dissous dans le sulfure de carbone donne avec le chlorure d'aluminium un produit brun paraissant amorphe, on obtient, au contraire, des cristaux volumineux quand on donne naissance à cette cétone par la méthode de MM. Friedel et Crafts, appliquée à basse température, le mésitylène et le chlorure de benzoyle étant dissous dans le sulfure de carbone.

La connaissance de la formation de ces combinaisons pourra permettre de préparer de nouvelles cétones qui, prévues par la théorie, n'avaient pu être isolées.

Comme exemple, les auteurs ont préparé le *benzoylrétène*.

On chauffe 1 molécule de *rétène* et 1 molécule de chlorure de benzoyle dissous dans le sulfure de carbone, en ajoutant peu à peu du chlorure d'aluminium. Au bout de trente heures environ d'ébullition à reflux, la réaction est terminée; par refroidissement de la liqueur, on obtient des cristaux rouges en abondance.

Ces derniers, détruits par l'eau, donnent une matière organique solide, qui, après dissolution dans la ligroïne, fournit une cristallisation parfaitement homogène. Ces cristaux fondent à 114° et leur analyse correspond à celle d'un benzoylrétène; d'autres isomères possibles se forment sans doute en même temps.

On a appliqué la même méthode à un grand nombre de carbures aromatiques. P. A.

Sur quelques réactions des trois acides amido-benzoïques; W. GŒHSNER DE CONINCK (*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 1275). — *Réaction de l'azotite de potasse.* — On chauffe l'acide o.-amido-benzoïque avec un léger excès du sel pur; il se forme une matière colorante soluble en rouge-grenat dans l'eau alcoolisée.

Dans les mêmes conditions, les acides m. et p.-amido-benzoïques ont fourni des matières colorantes solubles en rouge dans l'alcool étendu, et dont la teinte par transparence rappelait celle de solutions aqueuses moyennement concentrées d'acide chromique.

Réaction de l'azotate d'ammoniaque. — Si l'on emploie un petit excès du sel pur et cristallisé, et que l'on chauffe progressivement jusqu'à fusion, on voit apparaître deux couches, l'une inférieure rouge clair, l'autre supérieure violette.

Emploie-t-on une plus faible proportion du sel, il se forme une coloration tantôt rouge foncé, tantôt brune ; on laisse refroidir un instant, puis on ajoute un peu d'eau : la liqueur se décolore, mais, si l'on chauffe à nouveau, elle reprend sa coloration primitive.

Réaction de l'azotate d'urane. — On chauffe modérément les mélanges du sel et des trois isomères; avec l'acide ortho, on observe la formation dans le matras d'un sublimé rouge vif; l'eau alcoolisée se colore en jaune ambré.

Avec l'acide méta, le sublimé est brun, et l'eau alcoolisée se colore en rouge-brun.

Avec l'acide para, production d'un sublimé orangé ; l'eau alcoolisée se colore en jaune foncé.

Si l'on chauffe plus fortement les trois acides isomériques, avec un excès de nitrate d'urane, la réaction est très vive; la masse fond, puis devient incandescente; à ce moment survient une explosion, et une masse poreuse extrêmement légère, d'un gris verdâtre, est projetée en dehors du matras. Calcinée dans un creuset de platine, cette masse laisse comme résidu de l'oxyde vert d'uranium.

Réaction du chlorure de chaux. — L'acide ortho chauffé légèrement avec son poids de sel à l'état pâteux, forme un magma violet foncé. On reprend à froid par l'alcool : la solution est rouge par transparence, rouge-brun par réflexion. Au bout de quelque temps fluorescence violette.

Avec l'acide méta et l'acide ortho, même caractère, mais sans fluorescence.

Réaction du chlorure de zinc. — On chauffe jusqu'à fusion poids égaux d'acide et de sel granulé.

L'acide ortho donne une couleur ambrée ; la masse est soluble en jaune intense dans l'alcool.

L'acide méta ou para donne une couleur violet foncé, présentant quelquefois des reflets verdâtres. L'alcool donnait des solutions brunes ou ambrées.

Réaction du chlorure stanneux. — Le mélange de l'acide ortho et d'un léger excès de sel cristallisé, chauffé progressivement, fond en un liquide épais, jaune ambré.

L'acide méta donne un liquide jaunâtre, l'acide para donne un liquide jaune franc. L'eau et l'alcool ne dissolvent rien à froid. A chaud l'eau devient laiteuse.

Réaction du chlorure stannique. — La réaction est vive avec l'acide ortho en employant un excès de perchlorure et chauffant doucement. A froid, l'eau alcoolisée se colore en rouge-solférino.

Les deux isomères méta et para ne donnent pas de réaction. En chauffant plus vivement, l'acide méta donne quelquefois un sublimé soluble en violet. P. A.

Action des azotures et hydrazotures métalloïdiques sur les composés oxhydrocarbonés ; E. VIDAL (*C. R.*, 1892, t. **115**). — L'auteur a déjà étudié l'action du phospham sur les alcools méthylique et éthylique [*Bull. Soc. chim.*, (3), t. **6**, p. 551]. Mais les formules ayant été mal modifiées nous les reproduisons :

$$PAz^2H + 4ROH = PO^4(AzH^2R^2)^2H,$$

$$PO^4(AzH^2R^2)^2H - ROH = PO^3AzH^3R + AzHR^2.$$

on aurait donc des amines secondaires.

Le phénol en agissant à 300° sur le phospham donne lieu à la même réaction. On a de la diphénylamine, qui, grâce à sa grande stabilité, n'a pas été décomposée en phénol et amines primaire et secondaire. Le mélange a fourni jusqu'à 90 0/0 de la quantité théorique.

Le produit obtenu a tous les caractères physiques et chimiques de la diphénylamine.

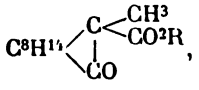
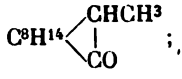
La même réaction a lieu avec l'*azoture de bore* et l'alcool méthylique ou le phénol.

L'alcool méthylique chauffé en vase clos à environ 250° a donné un borate d'amine secondaire nettement cristallisé.

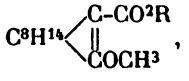
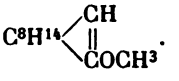
Chauffé dans les mêmes conditions, mais à une température supérieure à 300°, le phénol et l'azoture de bore donnent de la diphénylamine.

Le *naphtol* β, dans les mêmes conditions, a donné un produit qui a la composition centésimale des dinaphtylamines, sans en avoir les propriétés. P. A.

Sur les éthers camphocarboniques méthylés, le méthylcamphre et quelques dérivés azoïques du cyanocamphre ; J. MINGUIN (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 120). — M. Brühl ayant contesté (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 3342) les formules données par l'auteur [*Bull. Soc. chim.*, (3), t. **7**, p. 75], celui-ci maintient sa manière de voir se traduisant par les formules

M. Brühl propose

Le méthycamphocarbonate de méthyle, chauffé vers 150° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique, n'a pas subi de transformation. Il en est de même du méthylcamphre. Il semble donc que le radical méthyle se trouve uni au carbone et non au groupe carbonyle.

M. Claisen arrive d'ailleurs aux mêmes conclusions en se basant sur certaines analogies avec d'autres composés.

Etude de quelques dérivés azoïques du camphre cyané. — M. Haller considère le camphre cyané comme le nitrile de l'acide camphocarbonique (1) et a obtenu des dérivés azoïques de cet acide.

L'auteur a préparé des composés analogues en partant du camphre cyané.

Benzène-azocyanocamphre. — A une solution de chlorure de diazobenzène, maintenue vers 0°, on ajoute, par petites portions et

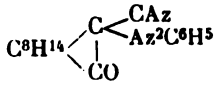
(1) Voir les nouvelles recherches de M. Haller sur les camphres cyanoalcoylés aux *Comptes rendus*, t. **115**, p. 97. (*N. de la R.*)

en agitant constamment, une solution de camphre cyané dans la potasse alcoolique. On obtient un corps jaune d'abord visqueux qui se solidifie complètement au bout de peu de temps. On essore à la trompe et l'on fait dissoudre dans de l'éther bouillant.

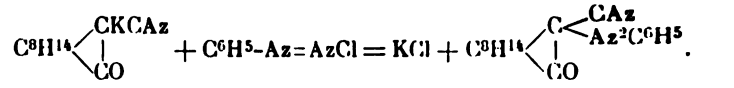
Il se dépose par refroidissement de petites aiguilles jaunes, fondant à 155° en se décomposant.

Ce corps est très soluble à froid dans le benzène, peu soluble dans l'éther, un peu plus soluble dans l'alcool.

L'analyse de ce corps montre qu'il répond à la formule



La réaction est réprésentée par l'équation



Orthotoluène-azocyanocamphre $C^8H^{14}\begin{cases}C<\begin{matrix}CAz\\Az^2C^7H^7\end{matrix}\\CO\end{cases}$. Ce composé se prépare comme le précédent, en substituant l'orthotoluidine à l'aniline.

Il se présente sous forme de petites aiguilles jaunes, fondant à 140°, en subissant une décomposition. Il est plus soluble dans l'éther que son homologue inférieur. Le benzène le dissout également très bien à froid.

Paratoluène-azocyanocamphre. — Ce corps, qui se prépare comme les deux précédents, se présente sous le même aspect. Comme solubilité, il tient l'intermédiaire entre le dérivé azobenzénique et le dérivé orthoazotoluénique. Il fond à 137°.

Action de la potasse alcoolique sur les trois dérivés précédents. — On chauffe ces dérivés avec de la potasse alcoolique. Après dix minutes d'ébullition, on traite par l'eau, qui ne donne qu'un léger louche avec une fluorescence verte faible. La liqueur filtrée, traitée par l'acide sulfurique étendu, précipite un corps volumineux, soluble dans le carbonate de sodium.

Dans ces réactions on obtient quelquefois des corps résineux ; mais il suffit de les redissoudre dans le carbonate de soude et de les reprécipiter pour leur donner l'apparence de véritables précipités. On essore à la trompe, on lave à l'eau et on sèche. On obtient ainsi des corps légers, jaunâtres, incristallisables, très solubles dans les dissolvants organiques.

L'acide correspondant au dérivé benzénique a pour formule brute $C^{20}H^{25}Az^3O^3$. Il est monobasique.

Le *sel de sodium* est en fines paillettes nacrées, jaunâtres, solubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent* brunit rapidement à la lumière. P. A.

Recherche des alcools supérieurs dans l'alcool vinique; C. BARDY (*C. R.*, t. **114**, p. 1201). — Les méthodes préconisées pour la recherche des produits de *tête* et de *queue* sont surtout qualitatives. La méthode suivante, s'appuyant sur des données déjà connues, permet de doser les impuretés.

Avant tout traitement on s'assure si l'alcool est riche ou non en alcools supérieurs; à cet effet, on introduit dans un tube 10 centimètres cubes de l'alcool à essayer avec 100 centimètres cubes d'eau salée saturée, on agite et on laisse reposer. Deux cas peuvent se présenter : (*a*) l'eau salée retient en dissolution la totalité du liquide primitif; (*b*) une couche huileuse se rassemble à la partie supérieure du tube. La marche des opérations est la même pour les deux cas, seule la quantité d'alcool sur laquelle on doit opérer varie.

a. L'eau salée ne sépare pas de couche huileuse. — Prendre 100 centimètres cubes d'alcool, les introduire dans une grande ampoule de verre, bouchée à l'émeri à sa partie supérieure et possédant à sa partie inférieure un robinet en verre, ajouter 450 centimètres cubes d'eau salée saturée, puis une quantité d'eau pure suffisante pour redissoudre le chlorure de sodium qui se précipite (environ 50^{cc}), introduire 60 à 70 centimètres cubes de sulfure de carbone pur et agiter vivement. Laisser déposer pendant quelques minutes et décanter le sulfure dans une ampoule, semblable à la première, mais plus petite (300^{cc} environ). Verser sur le liquide laiteux restant dans la grande ampoule une nouvelle quantité de sulfure, égale à la première, agiter, décanter et répéter le traitement une troisième fois, en réunissant dans la petite ampoule tous les sulfures résultant de l'épuisement. Si le traitement a été convenablement fait, la totalité des alcools butylique et amylique se trouve entraînée par le sulfure.

Pour séparer ces alcools, ajouter une quantité d'acide sulfurique concentré (2^{cc} environ) telle que la couche colorée en jaune que forme cet acide soit plus dense que le sulfure et gagne facilement le fond de l'ampoule. Agiter fortement le mélange, puis laisser l'acide se séparer en favorisant au besoin la réunion des gouttelettes en imprimant au vase quelques secousses ou quelques mou-

vements giratoires ; décanter l'acide dans un petit ballon de 125 centimètres cubes environ. Répéter le traitement acide deux ou trois fois, en employant chaque fois 1 centimètre cube d'acide concentré. Réunir les acides de lavage au premier acide recueilli, puis chauffer le ballon à 50-60° en faisant passer un léger courant d'air à la surface du liquide jusqu'à disparition de toute odeur de sulfure de carbone. Ajouter alors un volume d'acide acétique cristallisable à peu près égal au volume de l'acide sulfurique, adapter au col du ballon un tube droit de 1 mètre faisant fonction de réfrigérant, puis chauffer le ballon au bain-marie, vers 100°, pendant un quart d'heure. Lorsque l'éthérification est faite, retirer le ballon du bain-marie et ajouter à son contenu 100 centimètres cubes d'eau salée : si l'alcool à essayer contient des alcools supérieurs, on voit se former à la surface du liquide une couche huileuse d'éthers acétiques plus ou moins abondante. Pour apprécier le volume de ces éthers, introduire la totalité du liquide dans une ampoule de 150 centimètres cubes environ de capacité, terminée à sa partie inférieure par un tube gradué en dixièmes de centimètre cube et muni lui-même d'un robinet.

Laisser la couche huileuse se rassembler, décanter le liquide aqueux à l'aide du robinet, de manière à amener les éthers dans la partie graduée de l'appareil, plonger celle-ci dans de l'eau à + 15°, et, lorsque l'équilibre de température est obtenu, lire le volume de la couche huileuse. Le nombre lu, multiplié par 0,8, donne la quantité en centièmes des alcools butylique et amylique contenus dans l'alcool à essayer.

b. L'eau salée sépare une couche huileuse. — L'alcool à analyser renfermant dans ce cas une forte proportion d'alcools supérieurs, il convient de réduire le volume de la prise d'essai à 25 centimètres cubes et de n'ajouter que 100 centimètres cubes d'eau d'eau salée et 8 à 10 centimètres cubes d'eau pure. La quantité de sulfure de carbone ne doit pas être réduite, et le reste de l'opération s'achève comme il est dit au paragraphe *a*.

Le sulfure de carbone n'enlève à l'alcool vinique que les alcools butylique et amylique ; si donc le mélange contenait de l'alcool propylique (normal ou iso), il conviendrait de rechercher cet alcool dans le liquide épuisé par le sulfure de carbone.

A cet effet, on distille le mélange alcoolique salé, après l'avoir soigneusement filtré sur du papier mouillé, et l'on recueille le produit de la distillation dans une éprouvette contenant un alcoolomètre jusqu'à ce que cet alcoolomètre accuse 50°. A ce moment la totalité de l'alcool ou des alcools, a passé à la distillation. Pour apprécier

la teneur de ce liquide en alcool propylique, plusieurs moyens peuvent être employés; tels que celui de Barbet (essai au permanganate) ou de M. Gossart (homéotropie).

Pour déterminer de petites quantités d'alcool éthylique dans les huiles essentielles de distilleries, on ajoute à 500 centimètres cubes de ces huiles un volume égal d'eau salée saturée; on agite, on décante l'huile. On épuise trois fois l'eau salée par du sulfure de carbone, on la filtre, et on distille pour trouver le titre alcoolique. P. A.

Sur le dosage du tannin ; G. FLEURY [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 499]. — On a proposé de doser le tannin dans ses solutions en le faisant absorber par des cordes de violon convenablement préparées. A cause de la difficulté de se procurer cette matière absorbante, l'auteur a recours à l'emploi du blanc d'œuf.

On prend du blanc d'œuf dur, on le sèche à une température modérée, et on le broie dans un mortier, de façon à avoir une poudre très fine, qu'on lave avec de l'alcool à 10 0/0, légèrement acidulé par l'acide tartrique ; après quoi on sèche de nouveau la matière à 100°.

Pour faire un dosage, on met dans la liqueur tannifère, qui doit être acide, un poids connu de poudre albumineuse, égal à sept ou huit fois le poids présumé du tannin; on laisse l'absorption se produire pendant quarante-huit heures, en agitant fréquemment. On s'assure par le chlorure ferrique que tout le tannin est absorbé; puis on jette sur un filtre, on lave le dépôt à l'eau alcoolisée, on sèche à 100° et on pèse. L'augmentation du poids représente le poids du tannin.

Cette méthode de dosage s'applique aux tannins contenus dans le vin et dans les pétales de roses rouges ; le tannin de la noix de galle n'est qu'incomplètement et très lentement absorbé par l'albumine. AD. F.

Sur un procédé de dosage volumétrique rapide des peptones dans les urines ; ROUX [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 544]. — Si l'on traite une urine renfermant des peptones par la liqueur de Fehling, on voit la couleur de ce réactif passer du bleu au violet, puis au lilas, au rose-pourpre, et enfin au gris.

L'auteur prend pour terme de la réaction la teinte rose-pourpre, que l'on arrive à saisir aisément, et qui, de plus, est persistante.

Il opère le dosage des peptones comme un dosage de glucose, à l'aide d'une liqueur cupropotassique étendue au dixième : 1 centimètre cube de liqueur de Fehling exige $0^{gr},40$ de peptone pour passer au rose-pourpre, à la température de 15°. AD. F.

De l'association du calomel et de l'acide cyanhydrique ; G. PATEIN [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 500]. — Lorsque le calomel se trouve en contact avec une solution étendue d'acide cyanhydrique, il devient gris-noirâtre et une partie du mercure entre en solution à l'état de sel mercurique. Ce fait fut interprété par Scheele, Buchner et Regimbeau conformément à l'équation suivante :

$$Hg^2Cl^2 + 2CAzH = Hg(CAz)^2 + Hg + 2HCl.$$

En 1863, Bussy et Buignet admirent, au contraire, l'équation suivante :

$$Hg^2Cl^2 + 2CAzH = HgCl^2 + Hg + 2CAzH.$$

D'après la première équation, la décomposition du calomel est proportionnelle à la quantité d'acide cyanhydrique ; d'après la seconde équation, la décomposition du calomel est indépendante de la quantité d'acide cyanhydrique (qui se régénère) et par suite est toujours complète.

L'auteur a constaté que si on filtre le liquide qui contenait de l'acide cyanhydrique et du calomel, il a perdu la propriété d'attaquer une nouvelle quantité de calomel : la réaction est donc limitée comme le veut la première équation.

En outre, on observe que l'association du calomel et de l'acide cyanhydrique n'augmente pas la toxicité du liquide primitif.

AD. F.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Le procédé Deacon; J. KOLB (*Bull. de la Soc. industr. du nord de la France*, 1891, p. 461-479). — L'auteur montre d'abord l'importance de la fabrication du chlorure de chaux. On fabrique en Europe environ 220,000 tonnes de ce produit par an.

Le chlorure de chaux est la seule forme sous laquelle on livre le chlore dans l'industrie; c'est du gaz chlore absorbé par de la chaux éteinte et réduit ainsi à occuper environ un centième de son volume, par suite, facilement transportable à grande distance.

On vend, il est vrai maintenant du gaz chlore liquéfié sous pression, en cylindres de tôle, comme on livre l'acide sulfureux liquéfié. Mais ce chlore liquide, dangereux à manier du reste, ne trouve d'écoulement que dans les industries assez rares qui ont besoin de chlore pur.

Le chlore liquéfié occupe 1/400 environ du volume du chlore gazeux. Ce serait donc du chlore transportable sous un volume encore quatre fois plus petit que celui du chlorure de chaux.

La production de telles quantités de chlore a failli, pendant ces dernières années, devenir un problème assez grave pour l'industrie; non pas qu'on craigne de manquer de matière première, la mer est assez vaste pour nous rassurer, mais parce qu'on voyait se rompre l'équilibre nécessaire entre la production de la soude et celle du chlore.

Le procédé Leblanc, seule source de la soude, donnait sensiblement équivalent pour équivalent de soude et d'acide chlorhydrique. Une forte proportion de ce dernier servait à préparer le chlorure de chaux; le reste se vendait en nature. Tantôt rare, tantôt surabondant suivant les petites variations d'équilibre entre les ventes de soude et de chlorure, le reliquat d'acide chlorhydrique

subissait des fluctuations de prix souvent considérables. C'était parfois une valeur et parfois un résidu, mais c'était toujours une quantité réelle.

Pour retirer le chlore de l'acide chlorhydrique, on a longtemps employé le bioxyde de manganèse.

Industriellement pour faire une tonne de chlorure de chaux, il fallait environ 3,5 à 4 tonnes d'acide chlorhydrique à 20°/21°B, c'est-à-dire qu'un équivalent de chlore, au lieu de coûter 2 équivalents d'acide chlorhydrique, en coûtait environ 3 ; ou autrement dit, sur 100 kilogrammes de chlore, contenus dans l'acide chlorhydrique, on en obtenait 40 à l'état de liberté.

Le procédé Weldon, tout en constituant un progrès considérable, n'en fut pas un au point de vue du gaspillage de l'acide chlorhydrique, au contraire.

En effet, les oxydes naturels de manganèse contiennent 70 à 80 0/0 de bioxyde ; soit pour cent de bioxyde réel (MnO^2), 40 à 25 0/0 de matières inertes en partie inattaquables par l'acide ; tandis que la boue Weldon, qui dans le procédé de ce nom remplace le bioxyde, contient au contraire pour 100 kilogrammes de bioxyde réel, 66 kilogrammes de bases attaquables par l'acide, soit un rendement de 33 chlore libre 0/0 du chlore total contenu dans l'acide chlorhydrique.

Les rendements en chlore libre étaient donc dans le rapport de 33/40, c'est-à-dire au désavantage du procédé Weldon. En réalité, dans la pratique, ce rapport était de 35/40 et cela, à cause de l'acide sulfurique contenu dans l'acide chlorhydrique.

Dans l'ancien procédé, celui-ci était totalement perdu sous forme de sulfate de manganèse abandonné avec le chlorure acide de manganèse ; dans le procédé Weldon il est, au contraire, intégralement utilisé en donnant son équivalent de chlore, par ce fait qu'au contact du chlorure de calcium imprégnant la boue de manganèse, il donnait de l'acide chlorhydrique utilisable et du sulfate de chaux.

C'était un avantage du Weldon de pouvoir employer utilement des acides chlorhydriques assez chargés d'acide sulfurique ; mais, en réalité, le progrès qu'il apportait ne consistait pas à économiser l'acide chlorhydrique (au contraire), mais à supprimer presque absolument l'emploi de l'oxyde de manganèse.

En effet, 100 kilogrammes de chlorure de chaux, au lieu d'en exiger 56 kilogrammes, n'en prenaient plus que deux pour réparer les pertes. Aux établissements Kuhlmann, pour le fonctionnement du Weldon, on n'eut jamais à en acheter, grâce à la sage pré-

voyance de Kuhlmann qui, depuis l'origine de ses usines, n'avait pas voulu se débarrasser des résidus de chlorure de manganèse, affirmant que tôt ou tard on pourrait regretter de ne plus les retrouver.

Il les précipitait par la chaux et la boue obtenue était versée dans une sorte de cratère immense, ménagé à dessein dans une montagne creuse faite des divers détritus de l'usine. Pendant dix-huit ans que fonctionna chez lui le Weldon, on vint chercher dans le cratère, lavé, purifié par les pluies, tout l'oxyde de manganèse nécessaire pour récupérer les pertes, soit l'équivalent de vingt mille tonnes environ de bioxyde naturel, et il en reste encore un lot respectable pour les surprises de l'avenir.

Si le procédé Weldon constituait un progrès par la suppression à peu près complète de l'oxide de manganèse, la soude ammoniacale arriva comme une révolution.

Produire la soude sans donner le chlore comme corollaire, c'était rompre l'équilibre établi par les besoins de l'industrie.

Cette rupture menaçait de marcher à grands pas car, en France, par exemple, il s'est fabriqué, en 1877, 200 tonnes de soude ammoniacale; il s'en est produit en 1890 plus de 100,000 tonnes, c'est-à-dire plus des deux tiers de la consommation du pays.

Le problème s'est donc imposé de ne plus sacrifier trois équivalents de chlorure pour n'obtenir qu'un équivalent de chlore; et, comme toujours en pareille circonstance, la nécessité a enfanté des solutions nouvelles.

Comme toujours aussi, c'est en sortant de la voie exploitée, difficilement perfectible au point de vue nouveau (puisqu'il ne s'agissait plus d'économiser le manganèse mais l'acide) que Deacon a résolu le problème.

Son système est surtout admirable par sa simplicité.

Si l'on fait passer à une température de 450° du gaz chlorhydrique et de l'air sur une surface poreuse, imprégnée de chlorure de cuivre $CuCl^2$, il en sort une forte proportion de chlore et de vapeur d'eau, sans que le chlorure de cuivre soit finalement modifié et on n'a absolument dépensé que de l'air et de la chaleur.

Théoriquement, pour que la réaction Deacon

$$2(HCl) + O = 2Cl + H^2O,$$

se fasse, il faut, pour un volume HCl, qu'il y ait 1,2 volume d'air.

Comment la réaction se fait-elle?

On a essayé de l'expliquer par des équations successives; mais, en chimie, on peut expliquer tout ce qu'on veut par des équations;

c'est un simple jeu d'arrangements, combinaisons ou permutations qui ne signifie rien, lorsqu'on omet d'introduire dans l'équation un terme important : le terme des éléments calorifiques qui seul donne la clef des permutations admissibles.

Quoi qu'il en soit, la réaction Deacon est un fait dont la thermochimie donnera la raison, et que Deacon, faute de mieux, a expliqué par la force catalytique.

L'auteur ne croit pas que cette réaction soit due à une réaction particulière aux sels de cuivre. En effet, Sainte-Claire Deville a montré qu'aux températures les plus élevées que puisse supporter un tube de porcelaine, le gaz chlorhydrique ne subit qu'une décomposition insignifiante. Si on y ajoute de l'oxygène, on voit, déjà à la température rouge, se former du chlore et de l'eau, mais la réaction est fort incomplète. Elle réussit mieux en présence de corps poreux, pierre ponce, brique pilée, oxydes de fer, tels que résidus de pyrites, oxydes de manganèse, de chrome et de plomb.

Certains sels la facilitent encore, mais il semble que ce soit le chlorure de cuivre qui ait la propriété d'opérer la décomposition partielle la plus avancée et à la plus basse température, c'est-à-dire à partir de 450°.

La décomposition ne peut donc être attribuée à une réaction particulière du chlorure de cuivre, lequel paraît simplement être le corps dont la présence facilite le mieux la décomposition du gaz chlorhydrique par l'oxygène, sous l'influence de la chaleur.

En exagérant la quantité de chlorure de cuivre en présence, ou en élevant la température du milieu, on n'arrive pas à des résultats plus complets.

L'auteur décrit ensuite la pratique du procédé Deacon.

Tout d'abord il sort d'un four à sulfate du gaz chlorhydrique à deux moments ; les deux tiers de la totalité s'échappent de la cuvette et le tiers se dégage de la calcine.

Les gaz de la cuvette sont mélangés d'air et de vapeur d'eau à une température relativement peu élevée. Leur mélange présente une composition très variable suivant le moment de l'opération ; mais on peut en prendre la composition moyenne. Elle est environ en volume de 50 0/0 de gaz chlorhydrique, 25 0/0 d'eau et 25 0/0 d'air plus ou moins pur.

Il faut condenser cette eau dans des appareils spéciaux, mais sa condensation entraîne celle de 10 0/0 environ du gaz chlorhydrique ; le liquide (marquant 21 à 24°B, suivant la température ambiante) est recueilli ; c'est autant qui échappe déjà à la transformation en chlore.

Il reste donc 90 0/0 du gaz chlorhydrique de la cuvette étendu d'air et formant un mélange gazeux composé de un volume de gaz chlorhydrique et trois volumes d'air.

La teneur en acide chlorhydrique par mètre cube a donc notablement diminué entre le four à sulfate et l'arrivée au Deacon, tant par suite de la condensation, qu'à cause des rentrées d'air par les joints de l'appareil qui fonctionne sous dépression. Ce mélange (1 vol. HCl et 3 vol. d'air) arrive en présence du chlorure de cuivre dans un appareil décrit dans tous les ouvrages.

Il sort de ce contact un mélange gazeux composé, en volume de : Cl 8 0/0, HCl 9 0/0, H^2O 8 0/0, air 75 0/0 dont il faut séparer le gaz chlorhydrique et la vapeur d'eau par condensation, égouttages, lavages et séchages. Après cette séparation, il reste donc 8/83 du volume en chlore, soit environ : 10 chlore, 90 air en volume, que les rentrées d'air réduisent à 5 ou 7 de chlore et 95 à 93 d'air en volume.

En définive pour 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique donné par la cuvette, on obtient 60 kilogrammes de cet acide transformé en chlore et il reste 40 kilogrammes d'acide non transformé.

Comme la cuvette n'a livré que les 2/3 de l'acide chlorhydrique total dégagé du sel, il résulte que pour 100 de chlore du chlorure de sodium, il y en a, au maximum, 40 réellement convertis en chlore. Donc, rien que par l'emploi des gaz de la cuvette, le rendement en chlore de 40 0/0 est déjà supérieur à celui du Weldon, avec cet inconvénient que les gaz sont plus dilués, mais avec cet avantage que les 60 0/0 qui restent, au lieu d'être perdus à l'état de chlorure de calcium, peuvent être ramenés à l'état gazeux et retourner à la décomposition. Ce n'est qu'une question de progression géométrique décroissante, dont pratiquement la somme des termes ne dépasserait guère 5 ou 6 et permettant de transformer en chlore à peu près tout l'acide chlorhydrique dégagé du chlorure de sodium.

Pour 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique dégagé de la cuvette (soit pour 90 kilogrammes arrivant à l'appareil décomposeur), il sort de ce dernier 60 kilogrammes transformés en chlore; soit un coefficient de décomposition de 2/3 pour l'acide qui traverse le chlorure de cuivre, c'est ce qu'on appelle le percentage.

Il ne faudrait pas en conclure que ce coefficient 2/3, ce percentage, est un criterium, un point d'équilibre de réaction; car, dans un appareil bien construit dont la garniture est neuve, la décomposition peut atteindre jusqu'à 88 0/0 et il est probable même qu'on pourrait, en perfectionnant l'appareil, arriver à un percen-

tage encore plus élevé. Lorsque la garniture vieillit, le percentage s'abaisse peu à peu, tombe de 30 à 25 et peut-être même plus bas.

C'est pour éviter les inconvénients de cette décroissance progressive que le décomposeur est divisé en sections dont les garnitures sont renouvelées à tour de rôle. De cette façon, le percentage s'établit d'une façon régulière, à 65 ou 66. Cette quasi-fixité n'est donc pas un fait chimique, mais un régime moyen industriel stable et perfectible.

Examinons maintenant ce qui se passe si nous envoyons vers le Deacon les gaz de la calcine. Comme ceux de la cuvette, ils ont une composition très variable suivant l'âge de l'opération, mais on peut prendre leur composition moyenne à la sortie du four et on trouve qu'un mètre cube contient en volume environ :

	Cuvette.	Calcine.
Gaz acide	50 %	20 %
Eau	25	40
Air plus ou moins pur	25	40

Avant d'arriver au Deacon, il se condense 40 0/0 des gaz acides à un degré moyen de 22 à 24° B, et ne contenant que 2 à 5 0/0 SO^4H^2. Par suite de cette condensation il reste donc 60 0/0 des gaz acides de la calcine, étendus d'air et formant un mélange gazeux dilué par les rentrées d'air jusqu'au Deacon où il arrive avec la composition : 1 volume gaz acides, 9 volumes air, c'est-à-dire trois fois moins riche que pour la cuvette.

Le Deacon transforme également les 2/3 en chlore et il en sort un mélange gazeux contenant en volume : Cl 3 0/0, HCl 3 0/0, H^2O 3 0/0, air 91 0/0, dont on sépare l'eau et l'acide chlorhydrique par condensation, égouttages, lavages et séchages ; ce qui donne de l'acide chlorhydrique à 15-18° B.

En résumé, pour un four dont la cuvette et la calcine sont reliées au Deacon, il y a 52 0/0 de la production d'acide chlorhydrique qui sont transformés, le reste est condensé.

La pauvreté des gaz de la calcine affaiblit la teneur moyenne en chlore du gaz final, mais cet affaiblissement peut être considérablement diminué, si l'on remplace la calcine classique par certains appareils spéciaux et méthodiques.

Ce n'est donc pas la dilution des gaz qui ferait rejeter l'emploi des gaz de la calcine dans le Deacon, mais un fait d'une nature toute différente.

Lorsqu'on emploie les gaz de la cuvette, l'action de présence du chlorure de cuivre, sans être infinie, ne diminue que très len-

tement ; c'est ainsi que 1 kilogramme de chlorure de cuivre permet d'obtenir 800 à 1000 kilogrammes de chlorure de chaux, sans que le rendement moyen, cité plus haut, s'affaiblisse sensiblement.

Si nous ajoutons aux gaz de la cuvette ceux de la calcine, la puissance de la masse décomposante décroît plus vite ; si, enfin, on n'emploie que les gaz de la calcine, elle tombe avec une grande rapidité. C'est ce qui fit dire parfois que le Deacon était un appareil capricieux. Il n'en est rien cependant ; avec une alimentation régulière, que ne peut lui donner le four à moufle ordinaire, il devient le plus docile des instruments.

On a depuis longtemps remarqué que la présence de l'acide sulfurique dans les gaz abrège rapidement l'action de la garniture ; et ce n'est pas, comme on pourrait le croire, parce qu'il agit sur le chlorure pour le transformer en sulfate, car Deacon, au début, employait le sulfate de cuivre et non le chlorure.

L'acide sulfurique diminue la porosité de la masse minérale par suite de la sulfatisation des bases : chaux, oxyde de fer, alumine, qui s'y trouvent naturellement.

L'acide sulfurique est le grand ennemi, et par suite l'acide sulfureux dont on ne paraît pas s'être assez préoccupé.

Or, les gaz de la calcine arrivant au Deacon contiennent jusqu'à 2 0/0 de leur volume en acide sulfurique et sulfureux (et le chlore convertit ce dernier en acide sulfurique). C'est ce qui rend si nuisible l'emploi des acides de la calcine.

Retenir l'acide sulfurique qui persiste en partie à l'état anhydre dans les gaz de la calcine, a toujours été une difficulté ; on a tenté, sans grand succès, les tours remplies de coke, de poterie ou même de blocs de craie et arrosés d'eau ; on a essayé l'addition de la vapeur. M. Laurent a été plus heureux en imaginant de faire couler dans une tour de l'acide muriatique concentré ; celui-ci retient presque tout l'acide sulfurique entraîné par les gaz, mais l'acide sulfureux la traverse encore et reste à peu près intact.

C'est alors que l'auteur a songé à emprunter à Hargreaves son ingénieuse réaction, non plus dans le but de faire du sulfate, mais pour faire absorber, à haute température, par un grand excès de briquettes poreuses de sel, l'acide sulfurique et sulfureux des gaz.

Or, la température du Deacon s'y prête parfaitement ; on y a créé un compartiment spécial d'entrée des gaz rempli de briquettes de sel. Les gaz s'y dépouillent complètement de leur acide sulfurique et sulfureux en s'enrichissant de leur équivalent d'acide chlorhydrique, ce qui élève notablement la température de la masse ; de plus, il se forme déjà une certaine quantité de chlore

par le fait seul du passage des gaz sur la masse poreuse du sel.

Au bout d'un certain temps, on remplace la garniture de sel, très imparfaitement transformée en sulfate de soude et on achève sa conversion totale en le passant au four à sulfate.

Ce compartiment spécial de briquettes de sel, au lieu d'être placé au Deacon même, peut se mettre immédiatement à la suite de la calcine et être chauffé par un petit foyer auxiliaire.

L'avantage que présente cette nouvelle disposition est qu'on fait passer dans le purificateur, les gaz apportant leur température de la calcine avant qu'ils soient étendus des infiltrations d'air recueilli en route. L'inconvénient est qu'on surchauffe une première fois les gaz sortant de la calcine, pour les refroidir ensuite afin de les dépouiller de leur eau (ce qui augmente les appareils refroidisseurs); et, qu'une fois refroidis, on les surchauffe de nouveau pour entrer dans le Deacon. La pratique n'a pas encore bien nettement indiqué quelle est la meilleure des deux solutions.

L'installation de l'appareil Deacon ne coûte pas sensiblement plus que celle du Weldon; elle exige moins d'entretien, de main-d'œuvre et de combustible.

Le reproche qu'on lui a souvent fait, et qui peut s'adresser à d'autres procédés nouveaux concurrents, c'est de donner des gaz pauvres; mais cette critique n'est pas bien sérieuse, et, pour qui a bien étudié les conditions d'hygrométrie et de température les plus favorables à la réaction, le problème de faire du chlorure de chaux très riche avec des gaz ne contenant même que 2 ou 3 0/0 de chlore, ne présente guère de difficultés.

Ce procédé Deacon n'a pas dit son dernier mot et son avenir est évidemment lié à ce qui reste d'avenir à la soude Leblanc et au sulfate de soude consommé par la verrerie. A. et P. B.

Dosage de l'alcali libre ou carbonaté dans les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux; BLATTNER (*Société chimique du nord de la France*, 1891, p. 112). — On sait que la consommation des hypochlorites est très considérable dans l'industrie du blanchiment et, depuis longtemps déjà, le chlorure de chaux est un des principaux produits de la grande industrie chimique.

Depuis environ trois à quatre ans, l'emploi de l'hypochlorite de soude, plus connu sous le nom d'eau de Javel, s'est considérablement étendu dans les blanchisseries, et ce produit a pris également une place importante dans la fabrication des produits chimiques.

L'eau de Javel commerciale est toujours plus ou moins alcaline et cette alcalinité est due à la présence dans le produit de soude caustique ou de carbonate de soude. Cette alcalinité a son utilité aussi bien pour le fabricant que pour le consommateur, mais il est nécessaire de savoir la quantité de soude caustique et de carbonate de soude que ces produits peuvent renfermer.

Pour le dosage de ces produits, l'auteur propose les méthodes volumétriques suivantes, qui ont surtout l'avantage d'être très rapides.

La première méthode est basée sur la réaction des hypochlorites sur l'ammoniaque. L'ammoniaque a la propriété de transformer les hypochlorites en chlorures avec dégagement d'azote, d'après l'équation suivante :

$$2AzH^3 + 3CaOCl^2 = 3CaCl^2 + 3H^2O + 2Az.$$

C'est sur cette réaction que M. Kolb a basé une méthode de dosage du chlore à l'état de chlorure dans le chlorure de chaux particulièrement et dans les hypochlorites en général.

L'hypochlorite à analyser est traité par de l'ammoniaque en excès à chaud et le chlore qui se trouve à l'état d'hypochlorite passe à l'état de chlorure; on dose alors le chlore total.

Le titre chlorométrique déterminé préalablement au moyen d'une liqueur acide arsénieuse indique le chlore actif ou décolorant, et la différence entre les deux dosages exprime le chlore préexistant à l'état de chlorure dans le produit.

L'auteur a étudié la méthode de façon à voir si le traitement de la solution d'un hypochlorite par de l'ammoniaque à chaud n'occasionnait aucune perte de chlore, qui échapperait ensuite au dosage par le nitrate d'argent.

Il a constaté que le gaz qui se dégage dans cette réaction est de l'azote pur accompagné seulement d'une trace négligeable d'oxygène. Parfois il contient également des traces très faibles de chlore, mais qui sont absolument négligeables.

Cette méthode de dosage du chlore à l'état de chlorure dans un hypochlorite, lorsqu'elle est bien appliquée, fournit des résultats très exacts.

En 1887, MM. Lunge et Schoch ont étudié la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de chaux, à la suite d'un travail de M. E. Dreyfus sur la constitution du chlorure de chaux (*Bull. Soc. chim.*, t. **48**, p. 600). Dans ce mémoire, M. Dreyfus prétend que le chlorure de chaux sec, traité par l'ammoniaque, se décompose rapidement en donnant une certaine quantité de chaux,

du chlorure de calcium et du chlorure d'ammonium avec dégagement d'oxygène. Il exprime cette réaction de la façon suivante :

$$4CaHCl^2O^2 + 2CaCl^2 + 2AzH^3.H^2O = 2AzH^4Cl + 3CaCl^2 + 3Ca(OH)^2 + 4O.$$

A priori, il est facile de voir que cette équation est inexacte; le chlorure d'ammonium et la chaux caustique ne peuvent exister ensemble à chaud; il y aurait évidemment, dans ces conditions, formation de chlorure de calcium et dégagement d'ammoniaque.

De plus, jusque-là, il était admis, comme l'avait montré M. Kolb, que le gaz dégagé dans cette réaction était de l'azote et non de l'oxygène.

Pour vérifier le résultat de M. Dreyfus, M. Lunge a étudié les gaz qui se dégagent dans la réaction. Le gaz obtenu est de l'azote pur ne renfermant que des traces d'oxygène, et il prend naissance dans les proportions données par l'équation :

$$3CaOCl^2 + 2AzH^3 = 3CaCl^2 + 3H^2O + 2Az.$$

Les traces d'oxygène qui accompagnent l'azote proviennent très probablement d'une réaction secondaire qui se produit pendant l'ébullition :

$$CaOCl^2 = CaCl^2 + O.$$

Cette réaction secondaire ne gêne d'ailleurs nullement dans la transformation de l'hypochlorite en chlorure.

La réaction étant ainsi bien établie, l'auteur a pu l'appliquer au dosage des alcalis libres et carbonates dans une eau de Javel.

L'eau de Javel du commerce marque habituellement de 25 à 50° chlorométriques rapportés au volume.

Pour effectuer le dosage, on prend 10 centimètres cubes du liquide à analyser que l'on introduit dans un ballon conique, en les diluant avec environ 50 à 100 centimètres cubes d'eau distillée; on additionne d'ammoniaque et on chauffe doucement à l'ébullition. On continue l'ébullition jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée.

Dans l'opération, l'hypochlorite de soude est transformé en chlorure de sodium ; l'ammoniaque en excès, ainsi que l'ammoniaque du chlorure d'ammonium qui aurait pu se former est chassée par l'ébullition en présence de l'alcali libre ou carbonaté.

La solution, ainsi traitée, est de nouveau diluée avec de l'eau; puis, à l'aide d'une liqueur acide normale, on détermine par titrage la quantité de soude existant à l'état caustique et carbonaté. Dans une autre prise d'essai de 10 centimètres cubes du produit à analyser, traitée par de l'ammoniaque comme précé-

demment, on précipite l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte par une solution de chlorure de baryum neutre et dans le liquide filtré on ne titre donc plus que la soude à l'état caustique.

Dans la pratique, pour ce dernier dosage, on introduit le liquide après traitement par l'ammoniaque dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes par exemple, dans lequel on fait la précipitation au moyen du chlorure de baryum ; on complète à 100 centimètres cubes et on filtre la moitié, sur laquelle on fait alors le titrage. On évite ainsi tout lavage de précipité. Par les deux titres, il est facile d'établir les quantités de soude caustique et carbonatée que le produit contient. Du reste, à part la transformation de l'hypochlorite en chlorure par l'ammoniaque, la méthode ne diffère guère de celle qu'on emploie ordinairement pour le dosage de la soude caustique et de la soude carbonatée dans les lessives de soude caustique commerciales.

Pour le titrage de la soude caustique et du carbonate de soude dans le même liquide, on pourrait également employer deux indicateurs : la phtaléine du phénol, qui indiquerait la soude caustique plus la moitié de la soude carbonatée, et puis le méthyl-orange ou tout autre indicateur, qui donnerait la seconde moitié de la soude carbonatée.

En collaboration avec M. J. Brasseur l'auteur a trouvé une méthode qui est encore plus rapide pour le dosage de la soude caustique dans une eau de Javel ou dans tout autre hypochlorite alcalin ou alcalino-terreux.

Dans cette méthode on ne dose que la soude qui se trouve à l'état caustique dans le liquide et cela directement en présence de l'hypochlorite au moyen de la phtaléine du phénol et d'une liqueur d'acide sulfurique ou chlorhydrique.

La méthode repose sur le fait que la phtaléine du phénol conserve dans une solution d'hypochlorite sa coloration rouge aussi longtemps qu'elle renferme de la soude caustique ; mais aussitôt la disparition de cette dernière, elle est détruite par le chlore mis en liberté, et on ne peut plus faire revenir sa coloration rouge par l'addition d'un alcali.

Pour cela l'auteur se sert d'une liqueur normale d'acide sulfurique ou chlorhydrique et d'une dissolution alcoolique de phtaléine du phénol à 1 0/0.

On prélève 10 centimètres cubes de l'eau de Javel à analyser et on les met dans un ballon conique de 250 centimètres cubes environ. On y ajoute environ 150 centimètres cubes d'eau distillée et froide, puis quelques gouttes de phtaléine du phénol, qui colo-

rent immédiatement le liquide en rouge carmin. On fait alors tomber goutte à goutte la liqueur normale acide dans le liquide qu'on agite constamment.

Par le contact avec la petite quantité de chlore que chaque goutte d'acide normal peut mettre en liberté (mais qui est immédiatement absorbée par la soude restante), la phtaléine du phénol est détruite peu à peu et souvent en totalité avant que le titrage soit terminé; il est donc indispensable d'en ajouter de temps en temps une goutte pour s'assurer s'il y a encore ou non de l'alcali caustique.

Le titrage est terminé quand, après addition d'une goutte de phtaléine du phénol, la coloration est détruite après cinq secondes d'agitation.

Le nombre des centimètres cubes versés est alors multiplié par 0,331; le chiffre résultant exprime la quantité de Na^2O qui se trouve à l'état caustique dans les 10 centimètres cubes employés pour l'analyse; il est ensuite facile de rapporter ce chiffre à tant pour 100 en poids ou à tant de grammes par litre.

On sait que le chlorure de chaux sec, en poudre, contient toujours, en dehors de ses combinaisons chlorées, une quantité plus ou moins grande de chaux caustique hydratée.

L'auteur a cherché à appliquer la méthode au dosage de la chaux caustique échappée à la chloruration, dans le chlorure de chaux, mais ses essais ne sont pas encore tout à fait terminés.

A. et P. B.

Action des oxydes métalliques sur les hypochlorites alcalins et alcalino-terreux; BLATTNER (*Soc. Chim. du nord de la France* 1892, p. 58-85). — Depuis longtemps on connait l'influence décomposante de l'oxyde de cobalt sur les hypochlorites alcalins et cette réaction a même déjà reçu des applications.

Dans le but de trouver l'explication de certains faits observés dans la fabrication industrielle de l'hypochlorite de soude, l'auteur a entrepris une longue série d'essais, pour fixer notamment, autant que possible, l'influence que peuvent exercer les oxydes métalliques sur les hypochlorites alcalins et alcalino-terreux.

L'étude a été faite sur des solutions de chlorure de chaux et d'hypochlorite de soude à différents degrés de concentration et les oxydes métalliques sur lesquels l'auteur a particulièrement expérimenté sont au nombre de sept : ceux de cobalt, de fer, de manganèse, de plomb, de cuivre, de zinc, de nickel; il compte,

du reste, compléter cette étude pour arriver à classer les métaux en groupes, suivant l'énergie plus ou moins grande de leur action sur les produits considérés.

Les oxydes métalliques ci-dessus indiqués et qui ont été mis en contact avec les hypochlorites, ont toujours été employés à l'état d'hydrates fraîchement précipités, c'est-à-dire encore très humides et sous forme de bouillie. Chaque essai a été fait sur 250 centimètres cubes de solution et on a employé, pour chaque essai, approximativement la même quantité d'hydrate.

Un flacon de chaque solution d'hypochlorite a servi de témoin et a toujours été placé dans les mêmes conditions physiques que les liquides soumis à l'action des oxydes. En outre, l'auteur a eu soin d'éviter le plus possible l'influence de la lumière sur ces composés, en les conservant, pendant toute la durée des essais, à l'obscurité. Toutefois, si la lumière ou d'autres agents ont pu intervenir en dehors des oxydes métalliques pour hâter la décomposition des hypochlorites, ces agents ont également agi sur le flacon témoin et les résultats obtenus restent comparables.

Il a d'abord étudié l'influence des oxydes métalliques à la température ordinaire (entre 15 et 20°) sur les solutions de chlorure de chaux et, à cet effet, il a pris des solutions à trois degrés différents de concentration, 27 à 28°, 14 à 15° et enfin 8 à 9° chlorométriques.

La durée de chaque expérience a été limitée à quinze ou vingt jours; au début, les titrages ont été journaliers, puis vers la fin on les a espacés un peu plus suivant les besoins.

Tous les titrages ont été faits en volume, c'est-à-dire que le titre indique, par exemple, le nombre de litres de chlore actif, ou son équivalent comme puissance décolorante que possède un litre de la solution.

L'auteur résume les résultats de ses expériences dans trois tableaux, correspondants aux trois degrés de concentration des solutions. Les nombres consignés dans ces tableaux montrent tout d'abord que les oxydes des métaux considérés, placés dans des conditions identiques, n'agissent pas tous avec la même énergie sur les solutions de chlorure de chaux, mais, que cependant certains d'entre eux paraissent avoir des puissances décomposantes assez rapprochées, pour qu'on puisse les réunir dans un même groupe; on voit, en outre, que cette analogie se maintient dans les trois tableaux et persiste par conséquent, quelle que soit la concentration de la liqueur soumise à l'action des oxydes.

L'auteur arrive ainsi à classer à ce point de vue les métaux en

quatre groupes, auxquels viendront sans doute s'ajouter les oxydes d'autres métaux qu'il se réserve d'étudier pour compléter ce travail.

1er *groupe*. — Il comprend les oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre, dont l'action, même à la température ordinaire, est très rapide et produit la transformation de la totalité de l'hypochlorite en chlorure.

2e *groupe*. — Ce groupe ne renferme jusqu'à présent que l'oxyde de fer, dont l'action, quoique moins puissante que celle des oxydes du premier groupe, ne laisse pas d'avoir une certaine énergie.

3e *groupe*. — Celui-ci renferme les oxydes de manganèse et de plomb, qui possèdent une action non négligeable, mais peu énergique.

4e *groupe*. — L'auteur place dans ce groupe les oxydes dont l'action décomposante est nulle ou presque nulle; tel est, par exemple, l'oxyde de zinc.

Les considérations qui ont conduit l'auteur à ce groupement deviennent plus frappantes dans le tableau ci-dessous, qui donne l'abaissement de titre par jour relevé dans les tableaux précédents, mais en le ramenant uniformément à 31,5 litres ou 100 grammes de chlore actif par litre, au lieu de 27 litres, 15,8 litres et 8,6 litres.

DÉSIGNATION DES OXYDES.		DIMINUTION DU TITRE PAR JOUR exprimée en degrés chlorométriques et rapportée à 31,5 ou 100 grammes de chlore actif.		
		Concentration à 27°.	Concentration à 15°,8.	Concentration à 8°,6.
1er *groupe*.	Cobalt	7,38	6,10	6,13
	Cuivre	7,22	6,20	6,13
	Nickel	7,23	6,20	6,00
2e *groupe*.	Fer	1,86	1,60	1,68
3e *groupe*.	Plomb	0,26	0,20	0,30
	Manganèse	0,27	0,28	0,26
4e *groupe*.	Zinc	0,10	0,10	0,15
	Témoins	0,04	0,06	0,14

Etant données les conditions dans lesquelles ont été faites ces nombreuses expériences, l'auteur pense qu'on peut faire abstraction des petites différences existantes, et accepter le classement

tel qu'il se présente naturellement à l'esprit à la simple inspection des chiffres.

Les résultats consignés dans les tableaux qui précèdent paraissent permettre de poser en principe la loi suivante :

Dans des solutions de chlorure de chaux plus ou moins concentrées, la décomposition produite par un oxyde métallique est proportionnelle à la richesse de la solution en chlore actif, toutes autres conditions restant identiques.

La conclusion est que, avec les oxydes énergiques du premier groupe, la décomposition s'effectue complètement, très approximativement dans le même délai, quel que soit le degré de concentration de la solution, toutes les autres conditions restant les mêmes.

Jusqu'ici l'auteur n'a pu étudier l'influence d'une plus ou moins grande quantité d'oxyde sur les mêmes quantités de chlorure de chaux.

Il examine ensuite l'action des mêmes oxydes sur l'hypochlorite de soude non seulement à différents degrés de concentration mais aussi à différents degrés d'alcalinité, car, si dans les hypochlorites de chaux l'alcalinité est forcément à peu près constante, par suite du peu de solubilité de la chaux, il n'en est pas de même dans les hypochlorites de soude, qui peuvent contenir, à l'état libre et en toutes proportions, soit de la soude caustique, soit du carbonate de soude.

Il a opéré sur trois eaux de Javel de concentrations différentes, et chacune de ces solutions contenant beaucoup, moyennement ou peu d'alcali non combiné au chlore.

Tous ces essais ont été faits dans les mêmes conditions et avec les mêmes précautions que celles décrites pour le chlorure de chaux dans la première partie de ce travail.

Les résultats de ces expériences sont consignés dans neuf tableaux et montrent que l'action des hydrates des oxydes considérés, sur l'eau de Javel sont très sensiblement les mêmes que sur le chlorure de chaux et qu'on peut les diviser en quatre groupes, suivant l'énergie de leur action décomposante :

1er groupe.	2e groupe.	3e groupe.	4e groupe.
Nickel.	Fer.	Manganèse.	Zinc.
Cobalt.		Plomb.	
Cuivre.			

Il est probable que d'autres métaux pourraient encore rentrer dans chacun de ces groupes, mais cette étude étant déjà très longue,

l'auteur a dû se restreindre aux oxydes métalliques qu'on rencontre le plus souvent dans la pratique industrielle, ou ceux qui peuvent avoir une importance au point de vue analytique.

Toutes les moyennes journalières de perte de titre sur des eaux de Javel de diverses concentrations ont été ramenées à la perte sur 100 grammes de chlore actif, afin de pouvoir comparer facilement les résultats et ces nombres sont réunis dans deux nouveaux tableaux.

Il résulte de l'examen de ces derniers tableaux que l'opinion émise par divers auteurs que l'eau de Javel était d'autant plus stable qu'elle était plus alcaline, est absolument controuvée.

L'influence de la concentration sur la rapidité de la décomposition se voit avec netteté sur les solutions prises comme témoins.

Au-dessous de 40° chlorométriques les eaux de Javel subissent une décomposition proportionnelle à leur teneur en chlore actif. De telle sorte qu'un produit à 40, 35, 25, 15° et même à 10° perd par jour la même proportion de son chlore actif (0°,07-0°,09); à la condition toutefois que ces eaux de Javel proviennent de mêmes matières premières.

Au-dessus de 40° chlorométriques, la perte de titre est plus forte; elle est environ le double (0°,20-0°,25 et 0°,15-0°,17). Elle est plus accentuée dans les premiers jours qui suivent la fabrication.

Cet abaissement de titre s'observe normalement dans les produits industriels; mais il n'est pas le même dans tous. Quelle en est la cause? L'auteur pense qu'elle se trouve dans l'action de la lumière, des substances contenues dans l'air et surtout dans les différentes impuretés que ces produits renferment toujours en quantité plus ou moins grande.

Parmi les oxydes métalliques ceux qui agissent le plus complètement sur l'hypochlorite de soude sont, comme pour les solutions de chlorure de chaux, les oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre. L'alcalinité plus ou moins grande n'exerce point d'influence sur leur action.

Quant à la concentration, elle agit suivant la loi que nous venons de mentionner. La décomposition est proportionnelle à la quantité de chlore actif contenue dans la solution.

En trois ou quatre jours, l'oxyde de nickel décompose totalement une eau de Javel de n'importe quel titre, de 10° aussi bien que de 50° chlorométriques. Les oxydes de cobalt et de cuivre agissent de même. Le pouvoir décomposant de l'oxyde fer est déjà

beaucoup moins fort. Celui des oxydes de manganèse et de plomb est peu important et celui de l'oxyde de zinc est nul.

Il est à remarquer que les oxydes métalliques desséchés ne décomposent plus l'eau de Javel avec la même rapidité. La décomposition continue à se faire, mais beaucoup plus lentement. C'est avec les oxydes du premier groupe (nickel, cobalt et cuivre) qui produisent d'ordinaire une action rapide, que la différence est le plus facile à apercevoir.

Que deviennent les hydrates métalliques par l'action des hypochlorites? Les oxydes de nickel et de cobalt sont transformés en oxydes noirs, dont la composition approche de celle du bioxyde, sans toutefois l'atteindre.

Pour le cobalt, M. A. Carnot (*C. R.*, t. **108**, p. 610) a trouvé que cet oxyde possédait la formule $Co^{10}O^{16}$. Sa composition est donc très voisine du sesquioxyde Co^2O^3. Le composé formé par le nickel est réellement un sesquioxyde Ni^2O^3. La nature du composé cuivrique n'a pas été déterminée; ce doit être CuO. — De ces trois métaux, rien n'entre en dissolution. Les oxydes une fois formés demeurent intacts et leur action sur les hypochlorites consiste en un effet de contact. Aucune réaction chimique apparente n'a lieu entre les oxydes métalliques et les hypochlorites.

L'oxyde de fer agit de même; mais une partie est transformée en acide ferrique FeO^4H^2, qui, avec la soude libre de l'eau de Javel, donne du ferrate de soude FeO^4Na^2. — Ce ferrate de soude donne à la solution une coloration rouge-cerise ou rouge-carmin foncé. Sa proportion augmente avec l'alcalinité de l'eau de Javel.

L'oxyde de plomb est transformé en grande partie en peroxyde de plomb, qui se dissout partiellement dans la soude caustique en formant du plombate de soude.

L'oxyde de manganèse est transformé en bioxyde et une partie même en acide permanganique, formant du permanganate de soude qui donne à la solution la coloration caractéristique du caméléon.

L'oxyde de zinc enfin paraît rester intact, seulement une partie entre en dissolution, grâce à la présence de la soude caustique.

Tous ces oxydes métalliques transforment simplement les hypochlorites en chlorures, en faisant dégager l'oxygène. Ils fixent cependant une petite quantité d'oxygène pour passer à un degré d'oxydation plus élevé.

En voyant l'énergie avec laquelle ces oxydes métalliques réagissent sur les hypochlorites, l'auteur s'est dit que les métaux

eux-mêmes, mis en contact avec les hypochlorites, devaient produire à peu près les mêmes effets.

Partant de cette idée il a entrepris quelques essais dans ce sens sur le cuivre, le plomb, le zinc, le plomb antimonieux, l'étain, le nickel et l'antimoine.

Ces expériences ont démontré que l'action des métaux est à peu près la même que l'action de leurs oxydes. Les métaux qui ont servi aux essais ont été employés sous forme de lames traversant toute la hauteur des liquides dans les flacons d'essai; la surface de contact étant très grande, la décomposition a été, par suite, plus rapide que par les oxydes.

Une lame de cuivre du commerce, par exemple, a décomposé presque entièrement, en vingt-quatre heures, une eau de Javel à 45° chlorométriques. Dans ce cas, il ne restait plus que 0°,3; dans un autre que 0°,8.

A la surface du métal, il commence à se former une couche noire d'oxyde de cuivre, qui se détache ensuite pour être remplacée par une nouvelle couche, et ainsi de suite.

Le nickel se comporte de la même façon.

Les résultats de ces expériences présentent un grand intérêt pour la pratique industrielle. Il est bon que l'on sache que le contact du cuivre avec l'eau de Javel ou tout autre hypochlorite en amène très rapidement la décomposition complète. Un industriel, qui emploierait des tuyaux en cuivre ou tout autre objet en ce métal, pour le transvasement de ces liquides ou une autre opération, verrait bientôt ses tonneaux éclater et son eau de Javel se transformer en chlorure de sodium.

Il est bon également de savoir que le fer, s'il se trouve en quantité anormale, est très nuisible et compromet la stabilité du produit, en même temps qu'il le colore; que le manganèse et le plomb présentent peu d'inconvénients, mais cependant se dissolvent en quantité variable à la faveur de l'alcali; et enfin que le zinc est inoffensif.

L'action de l'oxyde de cobalt sur les hypochlorites, la seule particulièrement connue jusqu'aujourd'hui, a déjà donné lieu à quelques applications. Cette réaction a été proposée, il y a quelques temps par Fleitmann, pour la préparation de l'oxygène au moyen d'une solution ou d'une pâte de chlorure de chaux. On a même employé ce procédé pour préparer l'oxygène dans les hôpitaux.

Aujourd'hui, comme on peut avoir facilement de l'eau de Javel à 45-50° chlorométriques, il serait beaucoup plus avantageux de se servir de l'hypochlorite de soude alcalin. L'oxygène dégagé

est lavé dans une lessive de soude, pour enlever des traces de chlore qui pourraient l'accompagner. Les oxydes de cobalt, de nickel et même de cuivre peuvent être employés. Un litre d'eau de Javel de 45° à 50° chlorométriques donne 22 à 25 litres d'oxygène.

Une autre application de l'action du peroxyde de cobalt a été proposée par M. Hanriot pour déterminer le chlore actif dans les hypochlorites, en mesurant la quantité d'oxygène dégagé. Le volume de chlore actif est le double de celui de l'oxygène. En tenant compte de la température et de la pression, on peut ainsi établir la quantité de chlore décolorant (*Bul. Soc. Chim.*, 3e série t. 8, p. 1).

Enfin préoccupé de la recherche de méthodes rapides et suffisamment exactes pour le dosage de l'alcalinité de l'eau de Javel, l'auteur a pensé à employer dans ce but l'action des oxydes de cobalt, de nickel et de cuivre sur les hypochlorites, oxydes qui transforment rapidement, surtout à chaud, l'hypochlorite en chlorure. Dans les solutions traitées par l'un de ces oxydes la soude caustique et le carbonate de soude se dosent par les moyens connus.

Les oxydes à employer pour cette transformation sont préparés de la façon suivante :

On traite un de leurs sels (chlorure, sulfate ou nitrate) en solution par de l'hypochlorite de soude à chaud ; puis on lave le précipité obtenu jusqu'à ce que les eaux de lavage n'accusent plus de traces de chlore. Ensuite on met le précipité en suspension dans de l'eau dans un flacon et l'on s'en sert au fur et à mesure des besoins.

Pour doser l'alcalinité, on prend 25 centimètres cubes de l'eau de Javel qu'on place dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes, on dilue avec un peu d'eau et on ajoute une petite quantité d'oxyde de nickel ou de cobalt en suspension dans l'eau et on chauffe, d'abord très doucement pour ne pas produire une réaction trop violente, puis peu à peu jusqu'à l'ébullition. Après la décomposition complète, on laisse refroidir. On complète avec de l'eau distillée bouillie et froide ; on filtre. Du liquide filtré on prélève 100 centimètres cubes (soit 10cc de l'eau de Javel) et on titre d'après les procédés connus la soude caustique et le carbonate de soude. Le titrage doit se faire à froid, de préférence avec le méthylorange et la phtaléine du phénol pour éviter l'influence de la petite quantité de chlorate qui accompagne toujours l'hypochlorite.

L'auteur donne en terminant les résultats comparatifs obtenus dans l'analyse de deux eaux de Javel par différentes méthodes.

1° Par la méthode qui vient d'être décrite ;

2° Par la méthode directe au moyen de la phtaléine du phénol ;

3° Par la méthode à l'ammoniaque. (*Voir* la note précédente).

Il en résulte que les trois méthodes donnent des résultats suffisamment concordants et qu'elles peuvent être employées indifféremment dans la pratique. Comme rapidité et facilité d'exécution il y a lieu cependant de mentionner particulièrement la méthode directe au moyen de la phtaléine du phénol. A. et P. B.

Procédé de fabrication simultanée de la baryte caustique et des chromates alcalins ; P. KESTNER, (*Bull. de la Soc. industr. du Nord de la France*), 1892, p. 29). — Avant de procéder à la description de son procédé, l'auteur passe rapidement en revue les principales observations sur lesquelles i base sa méthode ; il les divise en deux parties : 1° celles qui ont trait à la décomposition du carbonate de baryum en baryte caustique ; 2° celles qui ont rapport à la désagrégation du fer chromé.

I. *Décomposition du carbonate de baryum.* — Le carbonate de baryum pur fond vers 1200°, température à laquelle il commence à se décomposer partiellement et devient légèrement alcalin. La plupart des carbonates naturels ou les carbonates précipités, provenant de résidus de fabrications, sont également fusibles.

C'est cette fusibilité du carbonate de baryum qui est la principale cause des difficultés que l'on rencontre lorsqu'on veut préparer la baryte par calcination du carbonate.

Fondu, le carbonate de baryum ou la baryte attaque, en effet, avec une grande énergie tous les matériaux réfractaires des fours ; rien ne lui résiste et, en quelques opérations, un four est mis hors d'usage.

La calcination du carbonate de baryum avec du charbon, telle qu'elle se pratique généralement pour la fabrication industrielle de la baryte, nécessite une température un peu moins élevée que la calcination du carbonate de baryum seul ; mais on ne peut empêcher la fusion qu'en ajoutant une grande proportion de craie, ce qui complique beaucoup les opérations subséquentes.

L'auteur a trouvé qu'en ajoutant 20 à 25 0/0 de fer chromé, en mélange intime, à du carbonate de baryum, on peut soumettre le mélange à une température atteignant le point de volatilisation de la baryte sans le fondre. De plus, à la température de 12 à 1300°, ce mélange perd en une heure et demie tout son acide carbonique

et la baryte est mise en liberté sans qu'il se forme du chromate de baryum ; ce dernier composé ne prend naissance qu'à une température beaucoup plus basse.

Le résultat de la calcination forme une masse noir-verdâtre, poreuse, s'émulsionnant immédiatement dans l'eau en produisant un dégagement considérable de chaleur ; elle est facile à lessiver par décantation. La baryte obtenue par cristallisation pendant le refroidissement de la solution claire est très pure et d'une blancheur parfaite. Elle contient un peu d'aluminate de baryum, dont la presque totalité reste dans les eaux-mères.

II. *Observations relatives à la désagrégation du fer chromé.* — La méthode la plus généralement employée en Angleterre consiste à désagréger le fer chromé d'Australie à 50 0/0 de Cr^2O^3 par un mélange de craie et de soude (ou de potasse). La calcination dure environ dix heures et nécessite une dépense considérable de combustible. La perte d'alcali par volatilisation est généralement très grande, de plus les rendements en chromate sont loin d'être théoriques.

Le procédé, tel qu'il se pratique en Angleterre, ne tient pas compte d'un point important, c'est que la transformation de l'oxyde de chrome du fer chromé en chromate alcalin se fait en deux phases, qui ne réussissent bien qu'à des températures très différentes :

1° Désagrégation et mise en liberté de l'oxyde de chrome, opération qui nécessite une température très élevée ;

2° Suroxydation du sesquioxyde par l'oxygène de l'air et combinaison de l'acide chromique avec l'alcali présent. Cette dernière phase de la réaction ne s'accomplit que très difficilement à la température élevée des fours à chrome, alors qu'elle se fait facilement au rouge sombre.

Il y a donc intérêt à faire cette réaction en deux opérations successives et à des températures différentes ; aussi, dans ces derniers temps, plusieurs communications ont été faites et des brevets ont été pris dans cet ordre d'idée.

Du moment qu'on cherchait à séparer les deux phases de la réaction, il est clair qu'on devait chercher aussi à remplacer dans la première phase celle de la désagrégation, l'alcali par d'autres corps moins coûteux, moins volatils. C'est ainsi qu'on a cherché à mélanger à la soude une proportion de plus en plus forte de carbonate de chaux et qu'on a même proposé d'employer uniquement ce dernier.

Ce procédé serait très économique s'il était efficace. Malheu-

reusement la craie seule désagrège fort mal le fer chromé, ce qui se comprend sans peine ; deux matières infusibles ne peuvent réagir l'une sur l'autre.

La désagrégation par un mélange de craie et d'alcali est infiniment plus rationnelle, car, dans ce cas, le rôle de la craie est, d'après l'auteur, plutôt de donner de la porosité à la masse par suite du dégagement d'acide carbonique qui se produit pendant la calcination, tandis que l'alcali seul désagrège, englobant par suite de sa fluidité les particules de fer chromé.

Il en résulte que le carbonate de baryum doit être un excellent agent de désagrégation du fer chromé, car il est fusible et peut en englober complètement les particules.

L'expérience confirme pleinement ces prévisions et montre que son action est même plus énergique que celle de la soude ou de la potasse.

En chauffant pendant une heure et demie, à la température de 12-1300°, un mélange de fer chromé et de carbonate de baryum fusible, ce dernier se transforme complètement en oxyde en perdant tout son acide carbonique, et en même temps le fer chromé est complètement désagrégé, ce que l'on reconnaît facilement à ce que tout le chrome est devenu soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Si le carbonate de baryum est infusible, il n'en est plus de même et il n'agit guère plus que la craie, ainsi que cela était à prévoir.

Il ne se forme pas de chromate de baryum dans cette opération ; tout le chrome paraît exister à l'état de sesquioxyde, qui reste mélangé à l'oxyde de fer et aux autres impuretés du fer chromé.

Ceci posé, l'auteur passe à la transformation de ce sesquioxyde de chrome en chromate, puis en bichromate alcalin. L'opération se fait suivant les procédés connus et employés partout. Il suffit de chauffer le résidu du lessivage de la baryte pendant deux heures environ, au rouge sombre avec les proportions nécessaires de carbonate de soude ou de potasse, pour transformer tout l'oxyde de chrome en chromate alcalin, opération qui doit se faire en présence de beaucoup d'air.

En terminant, l'auteur fait ressortir que, dans son procédé, ces deux fabrications de la baryte caustique et des chromates alcalins sont combinées et qu'on gagne à cette association, qui supprime les difficultés principales inhérentes à chacune des deux, prises séparément. A. et P. B.

Nouvel appareil pour la distillation des pyrites; L. LABOIS (*Brevets français*, n° 176390 et 193246 (27 mai 1886 et 11 juin 1891). — La pyrite est d'abord distillée dans un four ou dans des cornues spéciales, de façon à séparer une partie du soufre qu'elle renferme; le résidu de cette distillation est ensuite grillé sur les dalles d'un four à étage, de façon à enlever sous forme d'acide sulfureux le reste du soufre de la pyrite.

Le four de distillation est situé au-dessus du four à griller et la pyrite tombe directement du premier sur la dalle supérieure du four à étage.

Le soufre distillé est condensé dans une chambre spéciale et l'acide sulfureux est envoyé dans les chambres de plomb.

A. et P. B.

Application du froid artificiel au fonçage des puits de mines (*Bull. de la Soc. industr. du nord de la France*, 1791, p. 472). — Une intéressante application de ce procédé, qui a donné du reste d'excellents résultats a été faite récemment aux mines de Lens (Pas-de-Calais).

Un puits sur le territoire de Vendin-le-Vieil, de la concession des mines de Lens, au diamètre utile de 5 mètres, fut commencé par les procédés ordinaires et poursuivi ainsi jusqu'à la profondeur de 17 mètres environ. Arrivé à ce point, la venue d'eau, qui n'avait cessé d'augmenter, atteignait le volume énorme de 500,000 hectolitres en vingt-quatre heures.

Les pompes installées suffisaient cependant à faire face à cette venue, mais les terrains, formés d'une marne crayeuse fendillée, étaient trop peu consistants pour résister à l'entraînement produit par le courant d'eau; il fallut arrêter l'épuisement qui aurait provoqué l'effondrement du puits.

On décida d'employer un nouveau système de fonçage, essayé avec succès en Belgique et en Allemagne; c'est le procédé Pœtsch. Il consiste à congeler le terrain aquifère et à creuser ensuite le puits à sec dans la masse ainsi solidifiée. Un sondage de reconnaissance ayant montré que la zone des terrains aquifères et friables se terminait à la profondeur de 40 mètres, on résolut de congeler jusqu'à 42 mètres.

Vingt-huit trous de sonde de $0^m,25$ de diamètre, dont 8 à l'intérieur du puits et 20 à l'extérieur furent rapidement exécutés jusqu'à cette profondeur de 42 mètres. On en fonçait 4 en même temps en les tubant à mesure.

Une fois les sondages terminés, on descendit dans les trous des

tubes de 15 centimètres cubes de diamètre extérieur, dits tubes congélateurs.

Ce sont des tubes en fer assemblés à vis. La colonne du tube est fermée par le bas, et au centre se trouve un tube intérieur de 5 centimètres de diamètre qui sert à l'arrivée d'un liquide incongelable porté à une basse température. Ce liquide remonte ensuite entre les deux tubes pour sortir par la partie supérieure du gros tube. Dans son parcours, il refroidit et congèle peu à peu le terrain environnant.

Il se forme autour de chaque tube une enveloppe annulaire de terrain gelé qui augmente progressivement d'épaisseur. Ces zones gelées finissent par se rejoindre entre elles ; à ce moment la congélation est terminée.

Le liquide employé est une dissolution à 20 0/0 de chlorure de calcium. Le même liquide sert indéfiniment ; il est aspiré, par une pompe, d'une bâche où il est refroidi et refoulé dans les tubes congélateurs, d'où il revient à la bâche. Cette bâche s'appelle le générateur de froid. C'est une caisse en tôle traversée par une grande quantité de tubes dans lesquels circule l'agent producteur de froid. La dissolution de chlorure qui baigne tous ces tubes se refroidit ainsi à leur contact.

La machine employée est une machine à ammoniaque et à compression.

L'ammoniaque doit être anhydre ; c'est le gaz AzH^3 sec.

Le même gaz sert indéfiniment, sauf quelques pertes.

La machine se compose essentiellement des parties suivantes :

Pompe à ammoniaque. — C'est une pompe aspirante et foulante qui aspire l'ammoniaque venant du générateur de froid où elle est à une pression de 1/4 de kilogramme environ et qui la comprime à une pression de 7 à 8 kilogrammes. Pendant la compression l'ammoniaque s'échauffe.

Condensateur. — L'ammoniaque comprimée et chaude circule dans un long serpentin placé dans une caisse en tôle pleine d'eau froide (11°). Une pompe renouvelle constamment l'eau du condensateur. Dans ces conditions, l'ammoniaque se refroidit à une température de 14 à 15° environ et passe à l'état liquide.

Collecteur. — L'ammoniaque liquide se rend dans un cylindre collecteur.

Générateur. — Il en a déjà été question à propos de la dissolution de chlorure. Ajoutons que les tubes relient deux caisses en tôle ; comme dans une locomotive, les tubes relient la boîte à feu à la boîte à fumée. La boîte postérieure communique avec l'aspi-

ration de la pompe à ammoniaque ; la pression, ainsi que dans les tubes et la boite antérieure n'y est donc que de 1/4 de kilogramme.

L'ammoniaque liquéfiée arrive dans la boite antérieure par un tuyau muni d'un robinet qui permet de régler le débit. L'ammoniaque liquide, passant à une pression de 8 kilogrammes à une pression de 1/4 de kilogramme, se volatilise et se détend en même temps que sa température s'abaisse considérablement.

L'ammoniaque gazeuse ainsi refroidie passe dans des tubes baignés par la dissolution de chlorure de calcium qui se trouve de la sorte maintenue à une basse température. Cette température mesurée au tuyau d'aspiration de la pompe à chlorure, était au début de la congélation (18 avril) de — 7°, elle a baissé progressivement et était le 7 juillet de — 14° et est descendue à — 20°.

En circulant dans les tubes congélateurs, la dissolution de chlorure se réchauffe de 4 à 5°. A. et P. B.

De la résoreine sulfoconjuguée et sa transformation en dérivé di-iodé ; G. DARZENS et DUBOIS [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **26**, p. 56-60]. — Pour préparer l'acide résorcine-monosulfonique, on mélange en refroidissant molécules égales de résorcine finement pulvérisée et d'acide sulfurique à 66° ; au bout de quelques jours, on reprend par l'eau, on sature par le carbonate de baryum, on décolore au noir et on évapore. Le *sel de baryum* ainsi obtenu $[C^6H^3(OH)^2SO^3]^2Ba$ forme des cristaux blancs, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, très hygroscopiques.

L'acide résorcine-monosulfonique donne de la résorcine par fusion avec la potasse, et de la fluorescéine par l'action de l'anhydride phtalique à 180°.

Les sels alcalins de l'acide résorcine-monosulfonique, traités par une solution d'iode et d'acide iodique, se convertissent en dérivés disubstitués. Le di-iodorésorcine-sulfonate de potassium

$$C^6HI^2(OH)^2SO^3K,$$

est une poudre cristalline incolore, inodore, à réaction acide, à saveur amère, soluble dans 5 parties d'eau à 15°, dans la glycérine, l'alcool, l'éther, le collodion et les alcalis. Ce composé paraît être un puissant antiseptique, dénué de propriétés toxiques. Les auteurs lui donnent, à cause de sa saveur, le nom de *picrol ;* ils lui attribuent sans aucune preuve la constitution $C^6HI^2_{(2.6)}(OH)^2_{(1.3)}SO^3K_{(4)}$.

AD. F.

Sur l'aluminium ; M. BALLAND [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **26**, p. 49-54]. — MM. Lubbert et Roscher ont annoncé, il y a quelques mois, que l'aluminium est attaqué par le vin, l'eau-de-vie, le café, le thé, et par suite impropre à la confection des bidons de campagne ou d'autres récipients de même nature.

Les expériences de M. Balland ont été entreprises dans le but de contrôler cette assertion. Le métal employé est la tôle d'aluminium fabriquée en France, telle qu'on la trouve dans le commerce ; elle a une épaisseur de 1 millimètre et pèse 27^{gr},75 par décimètre carré. Pour les essais, on a pris des lames pesant 5 grammes qu'on a abandonnées, après les avoir bien nettoyées, en contact avec les diverses substances à essayer, pendant quelques mois : on les a ensuite pesées après les avoir de nouveau nettoyées, lavées et séchées. Les substances essayées sont les suivantes : eau de Seine filtrée, solutions de chlorure de sodium à 0,5, à 5 et à 10 0/0, acide acétique (à 2,28 0/0), vinaigre, acide tartrique (à 5 0/0), bitartrate de potasse (à 0,5 0/0), phosphate de soude, alcool (à 60 0/0), tannin (à 4 0/0), vin (à 9°,05 d'alcool), bière (à 4 0/0 d'alcool), cidre, café, sirop de sucre, lait, huile d'olives, beurre, axonge, soupe, salive, urine, carbonate de soude (à 5 et à 10 0/0), savon vert, soude, ammoniaque, phénol (solution alcoolique à 50 0/0) ; enfin on a abandonné des lames d'aluminium, les unes aux intempéries atmosphériques pendant trois mois, les autres enterrées à 0,15 de profondeur pendant deux mois.

Les conclusions de M. Balland sont les suivantes : l'aluminium est moins attaqué par les substances essayées que les métaux usuels. Il peut donc être employé avec avantage à la confection des ustensiles servant aux usages domestiques. Si on tient compte de sa légèreté autant que de sa résistance aux agents atmosphériques, on conçoit qu'il doive présenter de nombreux avantages pour le service des ambulances, pour celui des vivres en campagne (conservation en caisses étanches), pour la télégraphie, enfin pour la fabrication des divers objets métalliques employés dans l'équipement des soldats, tels que boutons, plaques de ceinturons, plaques d'identité, fourreaux de baïonnettes, gamelles, etc.

AD. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherche du nickel en présence du cobalt; L. LAFAY [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **26**, p. 67-69]. — La méthode proposée par l'auteur repose sur les deux réactions suivantes :

Cobalt. — Si, dans une solution à peu près neutre de chlorure de cobalt à 5 0/0, on verse un égal volume d'une solution concentrée de bichromate de potassium et un grand excès d'ammoniaque, il se fait immédiatement un précipité ; si l'on ajoute alors au mélange un grand excès de potasse à 30 0/0, le précipité se redissout en donnant une solution verdâtre parfaitement limpide.

Nickel. — Le chlorure de nickel, traité par le réactif ammoniacochromique, donne une liqueur parfaitement limpide, dans laquelle un excès de potasse produit un précipité blanc-verdâtre.

Le mélange de sels de nickel et de cobalt se comporte comme chacun des sels pris en particulier. De là la méthode suivante : le réactif chromo-ammonique donne :

a. Un précipité soluble dans un excès de potasse à 30 0/0 : cobalt.

b. Une liqueur précipitable par un excès de potasse à 30 0/0 : nickel. AD. F.

Analyse micrographique des alliages; G. GUILLEMIN (*C. R.* 1892, t. **115**, p. 232). — L'auteur a généralisé et appliqué aux principaux alliages industriels, la méthode imaginée par MM. Osmond et Werth pour déterminer la structure de l'acier fondu.

Si l'on attaque une surface polie d'un de ces alliages, soit par l'acide azotique dilué et froid, soit par l'acide sulfurique au 1/10e sous l'influence d'un courant électrique faible (2 volts et 1/10e d'ampère), et qu'on examine au microscope cette surface ainsi dérochée, on obtient des images qui varient suivant la nature de l'alliage, mais qui sont toujours invariablement les mêmes pour un alliage déterminé. Ces images sont ensuite fixées par la photographie. Elles se composent de sillons de forme plus ou moins tourmentée, séparés par des parties saillantes que l'acide a épargnées.

A n'en pas douter, au moment de la solidification, le métal

éprouve une liquation et se sépare en plusieurs alliages simples, de composition définie, qui sont inégalement attaquables par l'acide. D'ailleurs, ces phénomènes de liquation ont déjà été signalés et étudiés par M. Riche, en 1873.

L'examen micrographique des surfaces dérochées permet de classer immédiatement les alliages usuels en un petit nombre de catégories.

Ainsi, pour les bronzes et les laitons, on distingue : les bronzes à base d'étain; les bronzes phosphoreux ; les laitons contenant moins de 37 0/0 de zinc; le métal de Müntz et les alliages analogues contenant plus de 37 0/0 de zinc; le bronze d'aluminium ; les laitons d'aluminium ; le métal Delta ; le bronze Roma, etc.

Dans les alliages blancs, à base d'étain, d'antimoine et de cuivre, appelés *antifriction*, on reconnaît facilement la présence du plomb, et l'on peut même, avec un peu d'habitude, en déterminer, à peu de chose près, la proportion.

En examinant les lingots de cuivre rouge provenant d'une même fusion de minerai, mais de coulées différentes, on reconnaît ceux dont l'affinage est parfait: on peut aussi classer les autres suivant le degré plus ou moins avancé d'affinage qu'ils ont subi.

On sait que les qualités mécaniques des laitons et des bronzes sont profondément modifiées par l'addition de faibles quantités d'aluminium ou de phosphore. L'examen micrographique des surfaces dérochées permet de reconnaître, à coup sûr, la présence de ces deux corps simples.

Ainsi, les sillons affectent constamment la forme de veines de marbre ou de conglomérats, lorsque le laiton contient de l'aluminium, même en proportion tellement minime, que sa présence serait difficilement décelée par les procédés de la Chimie analytique.

Il en est de même du phosphore qui produit, dans les bronzes d'étain, une image absolument caractéristique rappelant une feuille de fougère. Cette image s'observe plus nettement à la périphérie qu'au contre des pièces coulées. Effectivement, la solidification commence par la périphérie, et la zone centrale, restée plus longtemps liquide, lui sert de masselotte.

Il convient aussi de signaler que la présence, dans un bronze d'étain, d'une notable proportion de zinc (4 0/0 et au-dessus) paraît masquer la réaction micrographique du phosphore.

Enfin, pour un alliage déterminé, les micrographies indiquent encore les circonstances qui ont accompagné la coulée, ainsi que la nature du travail mécanique auquel l'alliage a été soumis. L'i-

mage indique si le bronze a été coulé trop chaud ou trop froid, s'il a été estampé, s'il a été laminé, etc. Dans ce dernier cas, on reconnaît nettement dans quel sens le laminage a été effectué.

En résumé, l'analyse micrographique permet d'étudier un alliage au double point de vue de sa composition et de la nature du travail auquel il a été soumis. P. A.

Dosage de l'azote total ; M. HUGUET [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **26**, p. 54-56]. — L'auteur propose, pour le dosage de l'azote total, la méthode de Kjeldahl légèrement modifiée, de façon à élever la température à laquelle se produit l'action de l'acide sulfurique sur la substance organique. Voici le mode opératoire qu'il a adopté :

Dans un ballon à long col, de 150 centimètres cubes de capacité, on introduit 10 grammes de bisulfate de potassium et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique ; on chauffe ce ballon sur une toile métallique en le maintenant dans une position très inclinée. Quand le liquide est en ébullition tranquille, on fait arriver goutte à goutte le liquide dans lequel on veut doser l'azote, de manière que l'acide qui a noirci au contact de la première goutte ait à peu près repris sa couleur quand arrive la seconde goutte. Pour les urines, on opère sur 5 centimètres cubes. Quand tout le liquide a été introduit, on chauffe jusqu'à ce que le tout ait pris une couleur madère clair, ce qui ne demande que quelques instants ; on cesse de chauffer et on ajoute de l'eau distillée goutte à goutte, de manière à redissoudre le mélange avant qu'il ne se soit solidifié. On introduit alors la solution dans l'appareil de Schlœsing avec un excès de lessive de soude (40^{cc}), on distille et on recueille le produit de la distillation dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. On termine l'opération suivant les méthodes usuelles, en employant comme indicateur l'orangé Poirrier n° 3.

Cette méthode donne de bons résultats même avec les substances difficiles à détruire, telles que la quinine. AD. F.

Sur la conservation des solutions de m.-phénylène-diamine pour la recherche des azotites et de l'eau oxygénée ; G. DENIGÈS [*Journ. Pharm. Chim.* (5), t. **25**, p. 591]. — La rapidité avec laquelle s'altèrent les solutions aqueuses ou alcooliques de m.-phénylène-diamine empêche d'employer ce réactif d'une manière courante. On peut conserver presque indéfiniment une solution de ce corps, à la condition de la préparer comme il suit : on dissout 2 grammes de chlorhydrate de

m.-phénylène-diamine dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque ; on place cette solution dans un flacon bouché à l'émeri, on l'additionne de 5 grammes de noir animal pulvérisé, et on agite le tout pendant quelques instants : si l'on a soin de renouveler cette agitation à trois ou quatre reprises et qu'on laisse ensuite reposer jusqu'au lendemain, on obtient une liqueur suffisamment incolore ; le noir s'est rassemblé au fond du flacon. Cette liqueur se conserve indéfiniment, pourvu qu'on la laisse en présence du noir qui a servi à la clarifier.

Pour rechercher avec cette solution l'eau oxygénée, on fait bouillir dans un tube à essai 1 ou 2 centimètres cubes de réactif avec quelques gouttes de la substance à analyser : on observe, au bout d'une minute d'ébullition, une coloration bleue qui passe au rouge par addition d'un peu de soude ou de potasse.

Pour rechercher l'acide azoteux, on mélange 5 gouttes de réactif avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 0/0 (en volume) ; le mélange ne doit pas se colorer : on y ajoute 100 centimètres cubes de l'eau à examiner, et on chauffe au bain-marie bouillant pendant cinq minutes : on observe une coloration jaune. AD. F.

Dosage de la peptone, par précipitation à l'état de peptonate de mercure ; L.-A. HALLOPEAU (*C. R.* 1892, t. **115**, p. 356). — On sait combien les méthodes proposées pour le dosage des peptones sont longues ou incertaines.

La nouvelle méthode proposée consiste à précipiter la solution de peptone, exempte d'autres albuminoïdes, par un grand excès de nitrate mercurique ; la solution doit être neutre ou très légèrement acide.

Dans ces conditions, le précipité de peptonate de mercure, blanc, floconneux et volumineux, tombe presque immédiatement au fond du vase. On le laisse déposer pendant dix-huit à vingt-quatre heures, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide. On verse alors sur un filtre taré la liqueur, puis le précipité, qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'hydrogène sulfuré. L'augmentation de poids du filtre, séché à 106-108°, représente le poids du peptonate de mercure ; en multipliant ce poids par le coefficient 0,666, on obtient celui de la peptone correspondante.

La précipitation est complète.

Le nitrate mercurique qui sert à la précipitation est facile à préparer avec le nitrate mercurique pur du commerce. Celui-ci renfermant un excès d'acide nitrique libre, qui redissout partiellement

le peptonate de mercure, il faut l'en débarrasser de la façon suivante :

100 grammes ou 150 grammes de nitrate mercurique pur sont chauffés au bain-marie avec 1 litre d'eau, pendant quinze à vingt minutes. La liqueur filtrée est portée presque à l'ébullition dans une capsule de porcelaine. A ce moment, on ajoute, en agitant, quelques gouttes de carbonate de soude, jusqu'à ce que le précipité d'oxyde de mercure formé ne se redissolve plus. On filtre et l'on étend la liqueur à 1 litre.

Il est nécessaire d'employer, pour la précipitation, un excès de nitrate mercurique. Sans cette précaution, les chlorures des liquides examinés donnent lieu à la formation de sublimé, qui précipite pour son compte la peptone, sous une forme inutilisable pour le dosage.

Lorsque la liqueur à analyser renferme d'autres albuminoïdes, ce qui est le cas du suc gastrique et de la plupart des peptones commerciales, il faut, avant de précipiter la peptone, les éliminer par le procédé suivant, qui permet aussi de les doser :

Le liquide, supposé acide par l'acide chlorhydrique, est neutralisé exactement par du carbonate de soude. La syntonine se précipite : on la recueille sur un filtre taré, et on la lave à l'eau froide. L'augmentation de poids du filtre séché à 105° représente le poids de la syntonine.

La liqueur filtrée, additionnée d'une goutte d'acide acétique, est mise à chauffer au bain-marie pendant une demi-heure. Il se précipite des flocons d'albumine, qu'on recueille sur un filtre taré et qu'on dose par la méthode ordinaire.

On ajoute, au liquide filtré, de l'acide nitrique goutte à goutte. Dès qu'il se produit un trouble, on cesse l'addition d'acide; on agite un instant, puis on laisse reposer le précipité d'hémialbumose qui s'est formé. Celui-ci est jeté sur un filtre et lavé avec un peu d'eau additionnée d'une très petite quantité d'acide nitrique. La liqueur filtrée renferme la peptone. On peut, à la rigueur, doser l'hémialbumose restée sur le filtre, en la dissolvant dans un excès d'acide nitrique, neutralisant presque absolument la solution et la saturant par du chlorure de sodium en poudre ; l'hémialbumose se précipite et peut être pesée.

La liqueur filtrée, débarrassée de l'albumine, de la syntonine et de l'hémialbumose, est neutralisée presque complètement par du carbonate de soude et additionnée de son volume environ de solution de nitrate mercurique, pour précipiter la peptone.

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 142. — Étude sur la vitesse de décomposition des diazoïques; par MM. J. HAUSSER et P. Th. MULLER.

I. — *Partie théorique.*

Si l'on dissout un composé diazoïque dans l'eau et qu'on porte la solution à une température constante et convenablement choisie, le diazoïque se décompose en dégageant de l'azote; en même temps il se forme le phénol correspondant.

Soit P le nombre de molécules de diazoïque au début de la réaction, Q le nombre de molécules d'eau, z le nombre de molécules de diazoïque décomposé au bout du temps θ; la vitesse de formation du phénol, ou, ce qui revient au même, la vitesse de décomposition du diazoïque, est donnée par la formule

$$\frac{dz}{d\theta} = \alpha(P - z)(Q - z),$$

(α étant une constante), c'est-à-dire elle est, à chaque instant, proportionnelle au produit des masses actives $P - z$ et $Q - z$ des deux corps qui réagissent l'un sur l'autre. Cette loi sur les vitesses de réaction a été énoncée dès 1862 par M. Berthelot dans son remarquable travail sur l'éthérification (1).

Dans nos expériences le nombre P des molécules de diazoïque a toujours été très petit par rapport au nombre Q des molécules d'eau (au maximum 30 ou 40 mol. de diazoïque sur 10000 mol. de mélange). Nous pouvons donc, sans commettre d'erreur sensible, négliger z à côté de Q, c'est-à-dire considérer la masse de l'eau comme constante et écrire simplement

$$\frac{dz}{d\theta} = \alpha(P - z);$$

la vitesse de décomposition est, à chaque instant, proportionnelle à la masse du produit non encore décomposé.

(1) BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, *Annales de chimie et de physique* (3), t. **66**, p. 110.

On pourra se faire une idée de la vitesse de décomposition en mesurant de minute en minute les volumes d'azote dégagé, à la même température t et sous la même pression H. Soit A le volume total d'azote renfermé dans le diazoïque, mesuré à la température t et à la pression H, et x le volume dégagé à la minute θ; $A - x$ est par conséquent le volume susceptible de se dégager au temps θ. La masse totale du diazoïque et la masse qui subsiste encore au temps θ sont évidemment proportionnelles aux volumes d'azote A et $A - x$; en désignant par C' une constante, nous exprimerons donc la loi des masses actives par l'équation

$$\frac{dx}{d\theta} = C'(A - x),$$

d'où l'on déduit facilement

$$C' = \frac{1}{\theta} \log \text{nép.} \frac{A}{A - x}.$$

Pour simplifier les calculs nous considérons les logarithmes vulgaires au lieu des logarithmes népériens et nous poserons

$$C = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A - x};$$

C ne diffère de C' que par le module 0,434

$$C = C' \cdot 0,434.$$

Avant de nous occuper de la vérification de cette formule nous devons indiquer comment on peut déduire des données de l'expérience les quantités x et A. Le diazoïque commence à dégager de l'azote avant que la masse entière de la solution puisse être portée à la température constante T à laquelle on se propose de mesurer la vitesse de décomposition. On mesure en bloc le volume de gaz ainsi dégagé, et on ne commence à compter le temps et à mesurer les volumes de minute en minute que quand la température de la solution est parfaitement équilibrée et qu'en un mot les pertubations initiales ont disparu.

Appelons x_0 le volume de gaz (mesuré à la température t, sous la pression H et corrigé comme on l'indiquera plus loin) qui est dégagé depuis le début jusqu'au moment où nous commençons à compter le temps, c'est-à-dire où la marche de l'expérience est régulière. Portons en abscisses le temps AB, BC, CD... exprimé en minutes et en ordonnées le volume d'azote dégagé pendant chaque minute; ainsi l'ordonnée A A' représente l'azote dégagé

entre les minutes 0 et 1; BB′ celui dégagé entre les minutes 1 et 2, etc. En joignant d'un trait continu les points ainsi obtenus, on forme une courbe (courbe des vitesses) qui tourne sa convexité vers l'axe des abscisses. A l'aide de cette courbe il est possible de calculer le volume d'azote dégagé depuis un instant quelconque. Il est toujours facile de prolonger cette courbe à gauche de l'ordonnée AA′; les abscisses AP, PQ, Q R, etc. correspondent au temps écoulé avant qu'on ne commence à mesurer les

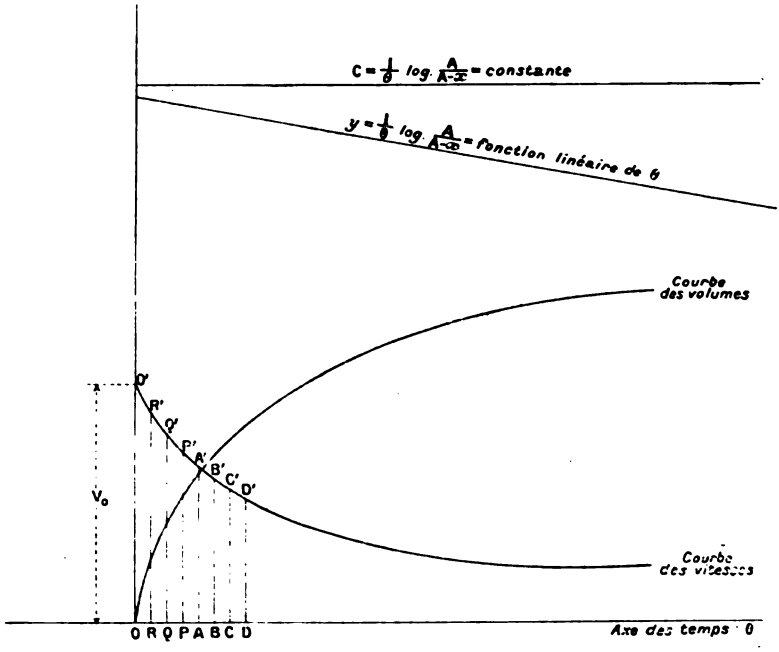


Fig. 1.

volumes, les ordonnées respectives PP′, QQ′, etc. donnent l'azote qui serait dégagé de minute en minute si le phénomène avait été régulier dès le début. On voit maintenant qu'il est possible de trouver la véritable ordonnée à l'origine; il suffit de choisir cette ordonnée OO′ de telle façon qu'en calculant l'azote dégagé pendant le temps OA avec la courbe des vitesses, on trouve le volume x_0 de plus haut. L'intervalle de temps ($OA = \theta_0$) que l'on trouve ainsi par extrapolation est en général très petit vis-à-vis de la durée totale de l'expérience et l'erreur commise est très faible. En appelant θ' et x' le temps écoulé et le volume d'azote dégagé depuis le

moment où nous commençons les mesures, on aura :

$$\theta = \theta_0 + \theta',$$
$$x = x_0 + x'.$$

Exemple. — $3^{gr},12$ de sulfate de paradiazotoluène dans 175 centimètres cubes d'eau à 64°. L'expérience nous donne $x_0 = 30^{cc},3$. Pour plus d'exactitude nous nous servons des ordonnées de la courbe des vitesses jusqu'à $\theta' = 4$ ou 5 minutes.

θ' (minutes).	x' ($t = 9°$, $H = 750^{mm}$).
	cc
4	53,5
10	118,0
15	154,5
20	182,5
25	204,0
30	219,5
40	242,0
50	256,0
∞	304,2

De la courbe des vitesses on déduit :

				cc
Azote dégagé entre les minutes	3	et	4	13,2
»	2		3	14,0
»	1		2	14,8
»	0		1	15,5
»	—1		0	16,2
»	—1,6		—1	10,1
Total				83,8

$83^{cc},8$ dégagés depuis le début jusqu'à $\theta' = 4$, comme le veut l'expérience directe

$$30,3 + 53,5 = 83,8 \qquad \text{et} \qquad \theta_0 = 1^{m},6.$$

Le tableau de l'expérience est par conséquent le suivant :

θ (minutes).	x.	C.
11,6	148,3	0,0219
16,6	184,8	0,0210
21,6	212,8	0,0203
26,6	234,3	0,0197
31,6	249,8	0,0189
41,6	272,3	0,0176
51,6	286,8	0,0161
∞	334,5 (A)	»

C'est à l'aide de ces nombres que nous avons calculé les valeurs de $C = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x}$. On voit que C n'est pas une constante, ce qui aurait lieu si les produits qui se forment pendant la durée de la décomposition n'exerçaient aucune influence sur la vitesse de la réaction. C est une fonction de θ; appelons y cette fonction et construisons la courbe $y = f(\theta)$.

L'expérience nous a montré que, dans la majorité des cas, cette courbe est une *ligne droite* plus ou moins inclinée sur l'axe des temps. L'ordonnée à l'origine de cette droite est la valeur de y lorsque θ est nul, c'est-à-dire au début du phénomène, quand les produits de la réaction n'ont pas encore fait sentir leur influence. On doit donc prendre pour C la valeur de cette ordonnée à l'origine; c'est celle qui caractérise la vitesse de décomposition du diazoïque pur.

Dans l'exemple qui précède le graphique donne :

$$C = 0{,}0235.$$

Le coefficient angulaire de la droite est — 0,000143 (moyenne de 4 déterminations); on calcule pour C la valeur 0,0223 (moyenne de 3 déterminations).

En appelant K le coefficient angulaire de la droite, on peut dire que le phénomène de décomposition est donné par la formule

$$y = C + K\theta$$

ou

$$\frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x} = C + K\theta$$

ou

$$\frac{M}{\theta} \log \text{nép.} \frac{A}{A-x} = C + K\theta$$

(M étant le module 0,434); par suite

$$\log \text{nép. } A - \log \text{nép. } (A-x) = \frac{1}{M}(C\theta + K\theta^2),$$

et en différentiant

$$\frac{dx}{A-x} = \frac{1}{M}(C + 2K\theta)d\theta,$$

d'où

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{M}(C + 2K\theta)(A-x). \qquad (1)$$

Nous avons aussi cherché directement la relation qui unit x à θ et nous avons vérifié que cette relation est sensiblement donnée par l'équation d'une hyperbole passant par l'origine et ayant pour

asymptote la droite $x = A$. Cette équation est

$$x^2 + \lambda\theta x - A\lambda\theta + \mu x = 0$$

où λ et μ sont deux paramètres arbitraires.

Dans l'exemple précédent λ et μ ont été calculés au moyen des points correspondant à $\theta = 11,6$ et $\theta = 41,6$; on trouve

$$-\lambda = 21,35, \qquad -\mu = 502,9.$$

Comme vérification nous tirons de l'équation de l'hyperbole

$$\theta = \frac{x(\mu + x)}{\lambda(A - x)}, \tag{2}$$

d'où

x.	θ calculé.	θ trouvé.
212,8	20,8	21,6
249,8	30,7	31,6

Si dans l'équation (1) on remplace θ par sa valeur (2) il vient

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{M} C(A - x) + \frac{1}{M} \frac{2Kx(\mu + x)}{\lambda}. \tag{3}$$

Le terme $\frac{2Kx(\mu + x)}{M\lambda}$ est négatif, car K, λ et μ sont toujours négatifs et μ est, en valeur absolue, supérieur à A.

Nous verrons dans la partie expérimentale de ce travail qu'il faut attribuer le ralentissement de la réaction au phénol qui prend naissance; la masse active de ce phénol est à chaque instant proportionnelle à x. On peut donc dire que la vitesse de réaction, telle qu'elle résulterait de l'application pure et simple de la loi des masses actives, est ralentie par un terme proportionnel à une fonction du second degré de la masse active du phénol qui se produit au fur et à mesure. Il est à peine besoin d'ajouter que ces résultats ne s'appliquent que dans les limites de nos expériences, c'est-à-dire tant que la vitesse de décomposition ne devient pas trop faible.

Autre manière de calculer C. — Supposons que dans l'équation (3) nous fassions $x = 0$, il vient, en appelant V_0 la vitesse à l'origine,

$$V_0 = \frac{1}{M} CA, \qquad \text{d'où} \qquad C = \frac{V_0}{A} M.$$

Or V_0 n'est autre chose que l'ordonnée à l'origine de la courbe des vitesses; nous avons donc là une nouvelle méthode, très expéditive, pour trouver le coefficient C. Ce procédé de calcul n'est pas, en pratique, aussi rigoureux que celui que nous avons indiqué

plus haut, car la moindre erreur faite dans l'évaluation graphique de V_0 entache aussitôt la détermination du coefficient C. Cependant il est des cas où nous n'avons pu employer que la deuxième méthode; nous l'indiquerons chaque fois dans nos tableaux.

Dans l'exemple cité on a

$$V_0 = 17^{cc},3,$$

d'où

$$C = \frac{17,3}{334,5} \times 0,434 = 0,0224,$$

au lieu de 0,0235 que donne la méthode logarithmique.

Enfin, pour terminer cet exposé théorique, nous devons ajouter que dans certains cas les produits de la réaction n'exercent aucune influence sur la vitesse de décomposition; la loi des masses actives s'applique alors rigoureusement et l'expression $\frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x}$ est constante. Il est inutile ici de construire la courbe des vitesses et de passer à l'origine du phénomène. Quel que soit le moment où l'on commence à compter le temps et à mesurer x, on obtient toujours la même valeur pour $\frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x}$.

Supposons en effet que le volume d'azote A′ se soit dégagé entre le temps zéro et le temps θ', l'expression $\frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x}$ devient

$$\frac{1}{\theta - \theta'} \log \frac{A - A'}{A - A' - (x - A')} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\theta - \theta'} \log \frac{A - A'}{A - x}.$$

Posons

$$\frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x} = C \quad \text{et} \quad \frac{1}{\theta - \theta'} \log \frac{A - A'}{A - x} = C',$$

on tire de ces deux équations

$$\log A - \log (A - x) = C\theta \quad \text{et} \quad \log (A - A') - \log (A - x) = C'(\theta - \theta'),$$

en retranchant membre à membre

$$\log \frac{A}{A - A'} = (C - C')\theta + C'\theta';$$

le premier membre étant constant, le second l'est également; par suite le coefficient $C - C'$ de la variable θ est nul et

$$C = C'.$$

En résumé, quel que soit le cas qui se présente, il nous est per-

sible d'atteindre la véritable valeur de C, c'est-à-dire du coefficient qui caractérise la vitesse de décomposition du diazoïque pur, dans les conditions de l'expérience.

Appareil. — Pour pouvoir suivre facilement la décomposition d'un diazoïque, il suffit de connaître à chaque instant la quantité d'azote qu'il a perdu. On peut exprimer le diazoïque par le volume d'azote qu'il représente à une pression et à une température connues; en se rendant alors compte des volumes d'azote qu'il a perdus

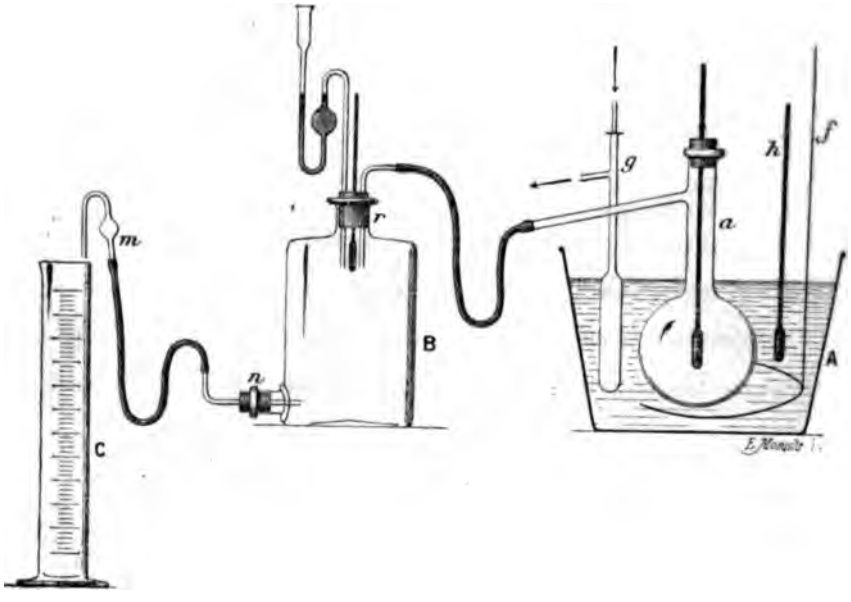


Fig. 2.

de minute en minute, il est facile d'étudier sa vitesse en décomposition.

Pour opérer à température et à pression constantes, nous nous sommes servis de l'appareil suivant dont nous donnons le schéma.

1° Le réservoir métallique A contient de l'eau ; il s'y trouve un agitateur automatique *f* et un régulateur à gaz *g*. Un thermomètre *h* indique la température, qu'on maintient facilement dans les limites de 1/3 de degré et moins.

2° Le ballon *a* renferme la dissolution du diazoïque dans l'eau ; c'est un ballon rectificateur jaugé. Sa capacité est inscrite sur le col par un trait au diamant. On s'arrange de manière à remplir le

ballon à peu près jusqu'au col; son contenu, porté à 100°, doit atteindre un niveau de 1 à 2 centimètres plus bas que l'embouchure du tube latéral.

On prépare d'avance une série de ballons de capacités différentes; ceux que nous employions jaugaient de 75 à 600 centimètres cubes.

Le ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc traversé par un thermomètre qu'on fait plonger dans le milieu du liquide.

3° Le vase B est destiné à recevoir l'azote qui résulte de la décomposition du diazoïque. Au début de l'expérience, ce vase est rempli d'eau jusqu'au col. L'azote qui arrive du ballon *a* fait écouler l'eau qui s'échappe par la pointe *m*. Cette dernière est fixée au moyen d'un caoutchouc à vide de petit diamètre au goulot *n* du flacon B. Pour éviter des rentrées d'air, la pointe en verre porte une petite boule. Elle est en outre mobile dans le sens vertical, grâce à la fixation sur un support à crémaillère.

Le goulot *r* du flacon B porte un bouchon en caoutchouc à trois tubulures; celle du centre tient un thermomètre destiné à indiquer la température de l'eau, respectivement de l'azote qui remplit le vase. La seconde tubulure maintient le tube par lequel arrive le gaz, la troisième enfin contient un manomètre différentiel à eau; ce manomètre a la forme simple indiquée par la figure; il sert à la lecture de la pression de l'azote à l'intérieur du vase. La pointe *m* étant mobile, on peut facilement s'arranger de manière que le niveau dans les deux branches du manomètre soit le même; dans ce cas, l'azote dans le flacon B sera strictement sous la pression atmosphérique et l'eau qui s'écoulera par la pointe *m* indiquera le volume d'azote provenant de la décomposition du diazoïque sous la pression atmosphérique. Pour maintenir la température constante, on entoure le flacon B par des spirales d'un tube de plomb dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide. Les variations de température ne dépassent pas alors 1°.

4° L'éprouvette *e* est graduée en centimètres cubes; sa capacité varie selon les expériences; généralement nous employions une éprouvette de 250 centimètres cubes, que nous changions vers la fin de l'expérience contre une plus petite, mais portant un calibrage plus large. Le dégagement de l'azote se ralentissant considérablement à la fin de l'expérience, les erreurs de lecture sont ainsi diminuées. Il est essentiel, pour bien faire les lectures, de faire toucher la pointe *m* à la paroi intérieure de l'éprouvette *e*.

I. *Manière d'opérer.* — On règle d'abord le bain A à la température voulue. On pèse ensuite le diazoïque sec sur une main de cuivre et on l'introduit dans le rectificateur *a*. On ajoute l'eau (température ordinaire) ; on bouche le ballon *a* et on note la température du mélange. Ensuite on relie les flacons B et *a* par un caoutchouc à vide et on chauffe le rectificateur de manière à atteindre rapidement la température à laquelle on veut opérer; il est bon d'employer la flamme nue. Quand les températures en A et *a* sont les mêmes, on plonge le ballon dans le bain et on le fixe sur un support. On règle alors le manomètre en montant ou en abaissant la pointe *m* et puis on note, de minute en minute, les volumes d'eau dans l'éprouvette *e*. Après un certain nombre de lectures, nombre qui varie suivant les cas de 10 à 80 et même plus, on termine la décomposition en chauffant jusqu'à 95 à 98°. Quand tout dégagement d'azote cesse, ce qui demande en général de 10 à 15 minutes, on pince le caoutchouc qui relie *a* et B; on le détache de B et on y fixe une pipette graduée, qu'on plonge ensuite dans l'eau. On laisse alors refroidir jusqu'à la température de l'expérience et on lit le volume absorbé; ce volume constitue la première correction. C'est celui qui doit être déduit de l'azote dégagé après les lectures, aussi nommons-nous cela correction de la fin. Ensuite on met le ballon dans de l'eau froide jusqu'au moment où la température à l'intérieur est celle qu'on a inscrite; la nouvelle absorption d'eau constitue la correction du début. Elle mesure la dilatation de l'eau et de l'air portés dans le ballon de la température ambiante à celle du bain. Ce volume est à défalquer de celui qui s'est dégagé avant les lectures.

Les résultats qu'on obtient en opérant avec l'appareil décrit sont excellents; les diazoïques purs donnent presque la quantité théorique d'azote, de sorte que chaque expérience constitue un véritable dosage d'azote.

II. *Partie expérimentale.*

Nous décrirons nos expériences dans l'ordre suivant :

1° Diazobenzène : sulfate et chlorure. Action ralentissante du noyau benzénique sur la vitesse de décomposition des diazoïques.

2° Diazotoluène : sulfate (3 isomères) ;

3° Diazobenzène carboxylé : sulfate (3 isomères);

4° Diazobenzène sulfoné (para et méta);

5° Diazotoluène sulfoné (CH^3,SO^3,Az^2 en 1.2.4);

6° Conclusions;

Dans les tableaux que nous donnerons, les lettres auront la signification suivante, déduite des formules :

$$y = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A - x}$$

et

$$C_{(V_0)} = \frac{\left[\frac{dx}{d\theta}\right]_0}{A} \times 0{,}434 = \frac{V_0}{A} \times 0{,}434,$$

1. θ le temps (système minute) écoulé depuis le début du phénomène ;
2. A l'azote total (système centimètre cube) dégagé par la décomposition du diazoïque sous la pression atmosphérique à la température de l'expérience ;
3. x le volume d'azote dégagé au moment θ, θ étant la variable.
4. y le nombre $y = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A - x}$;
5. $C_{log} = y$ à l'origine (constante de décomposition à l'abri des phénomènes secondaires) ;
6. V_0 la vitesse de décomposition à l'origine ;
7. C_{V_0} la même constante que C_{log}, mais calculée par la formule $C_{V_0} = \frac{V_0}{A} \times 0{,}434$;
8. μ et λ les paramètres des hyperboles que nous donnerons avec vérification pour les cas calculés.

Nous exprimerons toujours la concentration en dix-millièmes ; le chiffre que nous donnerons indiquera combien il y a de molécules de diazoïque dans 10000 molécules du mélange.

Sulfate de diazobenzène. — Ce corps a été préparé par la méthode de M. Knœvenagel (1) légèrement modifiée. Voici les proportions que nous avons employées :

Aniline	60gr
Alcool à 90 0/0	800cc
H^2SO^4	170gr
Nitrite d'amyle	75gr,41

On ajoute le nitrite au mélange en évitant de dépasser 12 à 15°. Ensuite on étend avec 600 centimètres cubes d'éther. Le dia-

(1) *Ber. d. deutschen chem. Ges.*, t. **23**, p. 2994. — *Bull.* (3), t. **5**, p. 321.

zoïque filtré est lavé à l'éther et conservé au sein de ce liquide. Avant de s'en servir on le sèche pendant vingt minutes dans le vide. Ce sulfate subit une transposition intra-moléculaire suivie de décomposition ; cette transposition est très activée par la température et la lumière et devient violente au soleil. Les produits de décomposition formeront l'objet d'une étude. Pour obtenir de bons résultats par notre méthode, il est essentiel d'employer ce diazoïque fraîchement préparé.

Les expériences ont été faites à la température de 50°. Nous en donnons un certain nombre, calculé par les deux méthodes pour montrer la concordance entre C_{log} et C_{V_0}. L'azote théorique est 13,86 0/0.

1

Concentration, 3.
Diazoïque, 2gr,05. — Eau 606cc.
Pression, 731mm,8. — Température, 12°,5.
A, 243cc,6. — Azote trouvé, 13.55 %.

x.	θ.	y.
118,5	9,7	0,0298
137,5	12,7	0,0281
161,5	17,7	0,0267
176,5	22,7	0,0247
181,5	26,7	0,0230
193,6	32,7	0,0210

$C_{log} = 0,0333$

$V_0 = 20^{cc},1 \quad C_{V_0} = 0,0364$

2

Concentration, 6.
Diazoïque, 1gr,92. — Eau, 285cc.
Pression, 713mm,3. — Température, 13°,5.
A, 225cc. — Azote trouvé, 13.51 %.

x.	θ.	y.
99,0	8,7	0,0289
119,8	11,7	0,0283
143,5	16,7	0,0264
159,0	21,7	0,0245
170,0	27,7	0,0221
175,5	31,7	0,0207
184,0	41,7	0,0177

$C_{log} = 0,0328$

$V_0 = 17,6 \quad C_{V_0} = 0,0341$

3

Concentration, 9,61.
Diazoïque, 3gr,08. — Eau 285cc.
Pression, 743mm,4. — Température, 13°.
A, 336cc,5. — Azote trouvé, 13.41 %.

x.	θ.	y.
160,5	8	0,0325
197,0	11	0,0318
237,0	16	0,0297
261,5	21	0,0273
274,5	26	0,0245
283,5	31	0,0222
297,5	41	0,0191

$C_{log} = 0,0372$

$V_0 = 31,5 \quad C_{V_0} = 0,0383$

4

Concentration, 9,61.
Diazoïque, 3gr,8. — Eau 285cc.
Pression, 741mm,7. — Température, 12°,5.
A, 360cc,5. — Azote trouvé, 13,51 %.

x.	θ.	y.
181,5	9,1	0,0331
215,5	12,1	0,0327
254,5	17,1	0,0311
278,0	22,1	0,0290
293,0	27,1	0,0270
306,0	32,1	0,0246
311,5	42,1	0,0206

$C_{log} = 0,0382$

$C_{V_0} = 0,0385$

Tableau comparatif des constantes C_{log} *et* C_{V_0} *calculées d'après les deux méthodes.*

Concentration.	C_{log}.	C_{V_0}.
3,00	0,0333	0,0364
6,00	0,0328	0,0341
9,61	0,0372	0,0383
9,61	0,0382	0,0385
12,05	»	0,0341
15,00	»	0,0363
20,00	»	0,0389
20,00	»	0,0357
49,4	»	0,0369
Moyenne :	0,0351	0,0368

On voit que les différences entre C_{log} et C_{V_0} ne sont pas bien grandes ; les valeurs trouvées par la méthode C_{log} sont néanmoins plus exactes et il ne faut employer la seconde méthode que quand la première est exclue par la marche du phénomène. Ceci a lieu pour le sulfate de diazobenzène à partir de la concentration 10.

Les tableaux donnés indiquent que la décomposition de ce diazoïque n'est pas sensiblement influencée par la concentration.

Chlorure de diazobenzène. — Ce corps se prépare très facilement d'après la méthode de M. Knœvenagel ; la présence d'un petit excès d'acide chlorhydrique facilite sa préparation. Il subit, comme le sulfate, une transposition moléculaire, suivie de perte de HCl et d'azote. Le diazoïque se conserve bien sous l'éther. Les expériences ont été faites à la température de 50° ; l'azote trouvé était chaque fois théorique.

Concentration, 0,008.
Diazoïque, 3gr,75. — Eau 600cc.
A, 660cc. — Azote trouvé, théorique.

x.	t.	y.
207	16,5	0,0303
300	26,5	0,0285
343	36,5	0,0262
361	46,5	0,0232
370	56,5	0,0205

$C_{log} = 0,0350$

$V_0 = 51$ $C_{V_0} = 0,0335$

Concentration, 0,0012.
Diazoïque, 2gr,7. — Eau 285cc.
A, 453cc,5. — Azote trouvé, théorique.

x.	t.	y.
206,0	12,6	0,0360
255,0	17,6	0,0348
285,0	22,6	0,0332
305,0	27,6	0,0317
317,5	32,6	0,0299
332,5	42,6	0,0267

$C_{log} = 0,0395$

$V_0 = 38cc,5$ $C_{V_0} = 0,0368$

Action ralentissante du noyau benzénique sur la vitesse de décomposition des diazoïques. — Dans la partie théorique de ce travail nous avons montré que la décomposition des diazoïques ne

suit pas toujours la loi des masses actives, telle qu'on l'a admise jusqu'à présent. Dans la généralité des cas la vitesse de décomposition n'est pas donnée par la formule

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{M} C(A - x),$$

mais par

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{M} C(A - x) + \frac{1}{H} 2 \frac{K}{\lambda} x(\mu + x).$$

Le terme $2 \frac{K}{\lambda} x (\mu + x)$ est toujours négatif, c'est-à dire que la vitesse de décomposition est ralentie. La cause de ce ralentissement ne peut être attribuée qu'aux produits de décomposition des diazoïques qui sont des phénols et des acides. Pour savoir à quelle classe de ces corps il faut attribuer l'action ralentissante, nous avons fait des essais comparatifs en employant un mélange équimoléculaire :

1° de sulfate de diazobenzène et de phénol ;

2° de sulfate de diazobenzène et d'acide sulfurique.

L'expérience a montré que l'effet ralentissant est dû au phénol et que l'action de l'acide sulfurique n'est que secondaire. Nous avons d'abord cru que diazoïque et phénol forment une combinaison, le mécanisme de la réaction étant donné par l'équation :

$$C^6H^5Az^2SO^4H + C^6H^5OH = C^6H^5Az^2OC^6H^5 + H^2SO^4.$$

Cette nouvelle combinaison se serait alors dédoublée par l'eau en phénol et azote. M. Hirsch a déjà émis cette hypothèse, mais nous avons reconnu par des expériences ultérieures que ce n'est pas la véritable explication du phénomène. Voici d'ailleurs un essai qualitatif qui exclut l'hypothèse en question. Le sulfate de paradiazotoluène étant soluble dans le phénol, nous en avons dissous une certaine quantité dans un excès de phénol liquide.

La masse visqueuse a été traitée par un peu d'eau. La couche aqueuse décantée et additionnée d'un mélange d'alcool et d'éther reprécipite du sulfate de paradiazotoluène, ce qui serait impossible s'il s'était formé la combinaison $C^7H^8Az^2OC^7H^8$.

Le phénol n'est pas le seul corps qui ralentisse la décomposition des diazoïques ; la même action est commune à l'acide phénylsulfureux, à l'acide benzoïque, à l'aldéhyde benzoïque et probablement à bien d'autres corps à noyau benzénique. Nous croyons être en droit d'admettre que ce ralentissement est une action spécifique due au noyau.

Pour voir si d'autres corps organiques possèdent des propriétés

analogues, nous avons fait des essais avec l'acide oxalique, le sucre et l'alcool qui représentent trois types différents de la série grasse. Or, tous ces corps n'exercent qu'une influence secondaire sur la décomposition; cette influence n'est pas nulle, mais elle est en tous cas bien plus faible que celle des corps benzéniques, et tend plutôt à augmenter la vitesse de décomposition.

Nous donnons ici quelques exemples qui mettront bien en évidence le ralentissement dû au noyau. Les mélanges de sulfate de diazobenzène et de phénol et de diazoïque et d'acide phénylsulfureux mettent un certain temps à s'équilibrer. La marche de la décomposition est ascendante d'abord, puis elle atteint son maximum et continue ensuite d'une façon régulière.

L'action ralentissante de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque est particulièrement prononcée, mais dans ces cas la décomposition ne peut guère être soumise au calcul. Ces deux corps sont peu solubles dans l'eau, de sorte que le liquide ne se trouve pas dans les conditions d'homogénéité exigées par ce genre d'expériences.

Expériences faites à la température de 50° *sur le sulfate de diazobenzène mélangé équimoléculairement avec d'autres corps.*

(Azote théorique, 13.86 0/0).

1

Phénol.
Concentration, 20.
Diazoïque, 3gr,47. — Eau 151cc.
Phénol, 1gr,615.
Pression, 735mm,5. — Température 13°.
A, 393cc,5. — Azote trouvé, 13.90 %.

x.	θ.	y.
190,5	11	0,0258
221,5	14	0,0259
266,5	19	0,0255
296,0	24	0,0218
317,5	29	0,0212
332,5	31	0,0233
352,0	41	0,0216

$C_{log} = 0,0278$

$V_0 = 21^{cc}$ $C_{V_0} = 0,0263$

2

Acide phénylsulfureux.
Concentration, 20.
Diazoïque, 3gr,47. — Eau 151cc.
Acide phénylsulfureux, 2gr,71.
Pression, 751mm. — Température 14°,5.
A, 416cc. — Azote trouvé, 13.90 %.

x.	θ.	y.
236,0	15,7	0,0231
271,0	20,7	0,0221
297,5	25,7	0,0212
313,0	29,7	0,0204
329,0	35,0	0,0190

$C_{log} = 0,0259$

$V_0 = 21^{cc},8$ $C_{V_0} = 0,0259$

3

Sucre + $C^6H^3Az^2SO^4H$.
Concentration, 20.

$C_{V_0} = 0,0390$

4

Acide oxalique + $C^6H^3Az^2SO^4H$.
Concentration 20.

$C_{V_0} = 0,0383$

Nous donnerons prochainement la seconde partie de notre travail.

ANALYSE DES TRAVAUX FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Chaleur de formation de l'acide permolybdique et des permolybdates ; E. PÉCHARD (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 227). — On a vu [*Bull.* (3) t. **6**, p. 174 et t. **7**, p. 670] comment on obtient ces composés.

L'étude calorimétrique a donné les résultats suivants.

Dissolution de l'acide molybdique solide dans la soude étendue pour donner du molybdate neutre $+ 24^{Cal},2$.

Déplacement total de l'acide molybdique par l'acide sulfurique $+ 7^{Cal},5$. Dans la pratique, la substitution n'est pas intégrale, on obtient $+ 6^{Cal},9$, soit $4^{Cal},3$ pour la première demi-molécule, et 2^{Cal}, pour la seconde.

Il résulte de ces nombres qu'un excès d'acide sulfurique déplace presque tout l'acide molybdique des molybdates. Cet acide molybdique en solution étendue ne se dépose pas, parce qu'il se forme un molybdate très acide qui nécessite pour sa formation $0^{Cal},6$.

De plus, l'action de la soude sur ce sel acide donnera d'abord du bimolybdate avec dégagement de $10^{Cal},9$, puis du molybdate neutre avec dégagement de $13^{Cal},2$

Que l'on ajoute maintenant de l'eau oxygénée à un mélange à molécules égales de molybdate neutre de soude et d'acide sulfurique : il se produit de l'acide permolybdique qu'on reconnaît à sa couleur orangée. Dans cette opération, il se dégage $5^{Cal},4$.

Si on néglige la quantité de chaleur absorbée dans la formation du molybdate acide de sodium, et si on remarque que le sulfate de sodium mélangé à de l'acide permolybdique dégage une quantité de chaleur insignifiante, le nombre $5^{Cal},4$ est égal à la somme algébrique des quantités de chaleur dégagées dans la décomposition de l'eau oxygénée ($21^{Cal},6$) et dans la formation de l'acide permolybdique. Donc $- 21^{Cal},6 + 5,4 = - 16^{Cal},2$.

La décomposition de l'acide permolybdique par les alcalis donne un nombre très voisin 15,9.

L'acide permolybdique se forme donc avec absorption de chaleur.

P. A.

Sur la chaleur spécifique et la chaleur latente de fusion de l'aluminium; J. PIONCHON. (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 162). — La quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 gramme d'aluminium de 0° à $t°$, est représentée jusqu'a 580° par la formule

$$q_0^t = 0{,}393t - \frac{291{,}86t}{1517{,}8+t},$$

et de 630° à 800° par la formule :

$$q_0^t = 0{,}308t + 46{,}9.$$

A 0° la chaleur spécifique est 0,201; à 550° elle est 0,2894.

A 580° la fusion se prépare, à 628° elle est achevée. La chaleur spécifique, à l'état liquide, diffère peu de la chaleur spécifique à l'état solide, mais ce qu'il y a de fort remarquable, c'est la chaleur de fusion déduite de ces recherches. Elle serait égale à celle de l'eau.

La fusion de l'aluminium, examinée attentivement, présente une singularité. En chauffant au chalumeau un fragment d'aluminium, on constate qu'un peu avant la fusion, à la température où le régime d'échauffement change si complètement d'allure, le métal prend une structure singulière. Il devient friable et s'écrase sous la moindre pression, comme le ferait un petit amas de sable un peu humide. Sa structure est alors grenue ; il paraît constitué par une agglomération de petits grains sphériques, très faiblement liés ensemble. Cette structure grenue demeure visible à froid, si on laisse revenir le métal à la température ordinaire ; toutefois, il reprend alors sa solidité primitive. Si l'on pousse l'échauffement au delà de cette période de friabilité, on obtient un globule parfaitement fluide, entouré d'une sorte de sac formé par une pellicule d'oxyde.

Cette observation donne la raison de la recommandation qui est faite aux artisans ayant à forger l'aluminium, de ne pas dépasser, dans le réchauffement du métal, une certaine limite de température, marquée par la volatilisation complète, sans décomposition, d'une goutte d'huile à graisser mise à la surface. Au delà de cette limite, en effet, les objets à forger tomberaient, en quelque sorte, en poussière.

Etude du trisulfure de bore; H. MOISSAN (*C. R.* 1892, t. **115**, p. 203). — Ce corps, Bo^2S^3, déjà obtenu par Frémy, par Deville et Wœhler, peut être préparé de différentes manières.

1° *Par l'action de l'iodure de bore sur le soufre.* — Si l'on fait réagir le soufre en fusion sur de l'iodure de bore, de l'iode est mis en liberté, et il suffit de chauffer la masse à une température supérieure à 440° pour volatiliser l'iode et l'excès de soufre. Le sulfure que l'on obtient ainsi contient toujours une petite quantité de soufre libre (voyez le mémoire suivant).

2° *Par l'action du soufre sur le bore.* — Le bore amorphe pur brûle dans la vapeur de soufre à une température voisine de 610°. Il se produit du sulfure de bore. Mais, à cette température, la réaction est incomplète; le sulfure recouvre le bore non attaqué comme pourrait le faire l'acide borique et empêche la transformation totale.

Il est cependant facile de sulfurer complètement le bore en opérant de la façon suivante : le bore placé dans une nacelle de porcelaine est introduit dans un tube de même substance chauffé dans un four à réverbère à 1200°. On fait passer dans le tube du soufre en vapeur, dont on règle l'arrivée, au moyen d'un courant très lent d'hydrogène. Le bore brûle à cette température; le sulfure formé distille et n'entrave plus la réaction.

Le sulfure que l'on obtient dans ces conditions se présente sous la forme d'une masse fondue de couleur jaune, à cassure cristalline et présentant l'aspect du soufre. Ce sulfure contient un grand excès de soufre; la majeure partie de ce corps simple peut être enlevée par distillation, mais le sulfure de bore en retient toujours une notable quantité. Berzélius avait déjà constaté que, lorsqu'il préparait du sulfure de bore avec excès de soufre, il se trouvait en présence du même phénomène. Ce fait s'explique très simplement par l'existence d'un pentasulfure de bore qui présente une stabilité assez grande pour que le soufre soit retenu à une température bien supérieure à son point d'ébullition.

3° *Par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le bore pur.* — L'hydrogène sulfuré réagit au rouge vif sur le bore pur en produisant très facilement du trisulfure de bore cristallisé. Le bore est placé dans une nacelle de porcelaine, comme précédemment, et chauffé au rouge vif au moyen d'un bon feu de coke. Le tube contenant la nacelle est traversé par un courant d'hydrogène sulfuré parfaitement desséché. A l'extrémité du tube, se trouve une allonge communiquant avec un grand ballon tubulé dans lequel se dépose la majeure partie du sulfure de bore.

Cette préparation fournit d'excellents résultats; le rendement est théorique et le trisulfure de bore obtenu se présente en cristaux légers, microscopiques, très blancs et décomposables par

l'eau sans dépôt de soufre. Près de l'extrémité du tube de porcelaine, on trouve le plus souvent un anneau d'aiguilles transparentes et volumineuses de sulfure de bore.

L'attaque du bore est complète, et il ne reste dans la nacelle que la petite quantité de carbone ou de borure de carbone provenant du bore employé. Avec le bore pur, il n'y a pas de résidu, mais la couverte est légèrement attaquée.

4° *Par l'action du sulfure de carbone sur le bore.* — Le sulfure de carbone, exempt de soufre et de vapeur d'eau, est distillé dans un tube de porcelaine maintenu au rouge vif, et contenant une nacelle remplie de bore. Dans ces conditions, le sulfure de carbone est détruit, il se forme du sulfure de bore, et le charbon reste dans la nacelle.

On obtient ainsi un sulfure blanc, moins beau que celui préparé par l'hydrogène sulfuré, mais néanmoins nettement cristallisé.

5° *Par l'action de quelques sulfures sur le bore.* — Les sulfures d'étain, d'arsenic et d'antimoine réagissent au rouge sur le bore amorphe, en fournissant du sulfure de bore, avec mise en liberté du métalloïde. Avec le sulfure d'antimoine en particulier, on obtient du sulfure de bore fondu et un culot d'antimoine facile à séparer. Le sulfure, préparé dans ces conditions, renferme aussi un petit excès de soufre.

Propriétés. — Lorsque l'on a condensé la vapeur de sulfure de bore dans un récipient assez volumineux, il se présente sous forme de fines aiguilles blanches, très altérables, décomposables par l'eau avec dégagement d'hydrogène sulfuré et sans trace de dépôt de soufre.

Le trisulfure de bore fond à la manière de l'acide borique, c'est-à-dire en passant d'abord par l'état pâteux. Il commence à fondre à 310°. Sa densité est 1,55.

Insoluble dans la plupart des dissolvants, il se dissout légèrement dans le trichlorure de phosphore, et lorsqu'on le chauffe en tube scellé à 100°, au contact de ce liquide, il se dépose par refroidissement en fines aiguilles incolores. En présence du chlorure de soufre, la solubilité est beaucoup plus grande.

L'hydrogène ne réduit pas le sulfure de bore, même à la température du rouge blanc.

Dans le chlore, le trisulfure de bore brûle avec une flamme verte. Il se forme du chlorure de bore et du chlorure de soufre. Ces deux chlorures forment un composé double solide à — 23°; un mélange artificiel de chlorure de bore et de *tétrachlorure de soufre* fond à la même température

Le brome agit, à chaud, comme le chlore.

L'iode est sans action, même à une température voisine de celle du ramollissement du verre.

Le sulfure de bore brûle avec une flamme verte dans l'oxygène au rouge sombre.

Le soufre se dissout en toute proportion dans le sulfure de bore en fusion. Par distillation, il est impossible de séparer ensuite la totalité du soufre, une partie formant avec le trisulfure une véritable combinaison.

L'azote, le phosphore, le carbone et le silicium sont sans action au rouge.

Le sodium et le potassium décomposent le sulfure de bore au-dessous du rouge sombre. L'incandescence est très vive, et il se produit un mélange de sulfure et de borure métalliques.

A la même température, le magnésium donne un mélange contenant du sulfure de magnésium et du bore.

L'aluminium au contraire, qui réagit avec incandescence à la même température, ne fournit que du sulfure d'aluminium et du borure d'aluminium.

Le fer et l'argent réduits, le zinc, le cuivre et le mercure n'ont pas donné de réaction.

L'eau décompose le sulfure de bore suivant l'équation

$$Bo^2S^3 + 6H^2O = 2Bo(OH)^3 + 3H^2S.$$

Le gaz ammoniac sec se combine au trisulfure de bore avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme une poudre jaune qui, par une élévation de température, laisse un résidu blanc fournissant de l'ammoniaque par la potasse aqueuse.

Chauffé au rouge dans un courant de bioxyde d'azote, le trisulfure de bore brûle avec une belle flamme verte; il se produit de l'acide borique et du soufre. Dans la vapeur d'hypoazotide, la combinaison se fait avec plus de facilité, avec formation d'acide borique et d'anhydride sulfurique.

Lorsque l'on projette du sulfure de bore dans l'acide azotique monohydraté froid, l'oxydation se produit avec incandescence.

L'eau de brome l'oxyde rapidement en fournissant des acides borique et sulfurique.

L'acide chlorhydrique gazeux le transforme vers 400° en chlorure de bore et hydrogène sulfuré. L'acide iodhydrique est sans action à la température de 920°.

Les chlorures de phosphore, d'arsenic et de soufre paraissent donner des composés doubles avec le sulfure de bore. Enfin, un

mélange de trichlorure de phosphore et de sulfure de bore, chauffé en tube scellé à 150°, ne laisse plus rien déposer par refroidissement.

Les composés organiques réagissent avec énergie sur le sulfure de bore et, le plus souvent, il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les carbures saturés sont sans action sur lui et ne le dissolvent même pas.

Au contact du térébène et de l'amylène à froid, le trisulfure de bore disparaît avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les alcools méthylique, éthylique, isobutylique, amylique et les principaux phénols fournissent une réaction identique, c'est-à-dire disparition du sulfure de bore et dégagement d'hydrogène sulfuré sans dépôt de soufre.

Le chlorure d'acétyle réagit à froid sur le sulfure de bore avec formation d'un composé volatil d'une odeur repoussante.

Les bases organiques et, en particulier, l'aniline à la température ordinaire fournissent avec le trisulfure de bore des composés très bien cristallisés.

Le sulfure de bore se combine également aux aldéhydes. Avec l'aldéhyde benzoïque, par exemple, il se produit un composé cristallin.

Le cyanure de phényle fournit aussi des cristaux qui ne dégagent de l'hydrogène sulfuré que par une élévation de température. P. A.

Sur le pentasulfure de bore ; H. MOISSAN (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 271). — Dans le mémoire précédent, on a vu que, par voie sèche, le soufre et l'iodure de bore donnent du trisulfure de bore.

En solution sulfocarbonique, le composé formé est le pentasulfure Bo^2S^5.

On introduit, dans un matras de 100 centimètres cubes, 20 grammes environ d'iodure de bore dissous dans une petite quantité de sulfure de carbone pur et l'on y ajoute une solution sulfocarbonique de soufre, de façon à avoir un excès de ce dernier corps simple. On scelle le matras et on le maintient en repos au bain-marie à la température de 60° pendant vingt-quatre heures environ. Si les solutions sont concentrées, on observe immédiatement une réaction très vive avec élévation de température, et il se produit une bouillie cristalline fortement colorée par l'iode. Avec des solutions étendues, la réaction se fait lentement, et l'on

obtient une solution d'iode et un dépôt abondant qui, une fois lavé au sulfure de carbone, se présente sous la forme d'une poudre blanche légère, parfaitement cristallisée, se colorant en rose par la dessiccation et très altérable par une trace d'humidité. Le lavage, par le sulfure de carbone, doit être continué assez longtemps.

Ces cristaux sont formés par du pentasulfure de bore ; en effet :

1° Le point de fusion, pris à la pince thermo-électrique, est de 390°, tandis que le trisulfure de bore commence à fondre à 310°. Du reste, sa fusion est complètement différente de celle du trisulfure. Il ne passe pas par l'état pâteux ; aussitôt la température de 390° atteinte, il devient immédiatement liquide ;

2° Mis au contact de l'eau, il se décompose de suite en acide borique, en hydrogène sulfuré qui se dégage et en soufre qui se précipite, tandis que le trisulfure pur ne donne jamais de dépôt de soufre ;

3° Chauffé en tube scellé avec l'alcool, il réagit sur ce dernier corps comme le trisulfure de bore, mais en fournissant un dépôt abondant de soufre cristallisé ;

4° Si on le chauffe dans le vide, à la température de son point de fusion, il se dédouble en soufre, qui se volatilise, et en trisulfure décomposable par l'eau, sans dépôt de soufre ;

5° Tandis que le trisulfure n'est pas attaqué même au rouge sombre par le mercure et l'argent, ce nouveau composé est attaqué avec facilité par ces métaux en donnant du trisulfure de bore et un sulfure métallique.

L'action du mercure est surtout très caractéristique. La vapeur de mercure attaque, en effet, ce composé avec incandescence ; le sulfure de mercure distille et il reste du trisulfure de bore fondu, décomposable par l'eau sans dépôt de soufre.

La densité de ce corps est 1,85. La potasse aqueuse le détruit avec formation de polysulfure et de borate.

Le chlore réagit à haute température.

Ce pentasulfure de bore n'a pu encore être obtenu à l'état de pureté absolue. P. A.

Application de la mesure des densités à la détermination du poids atomique de l'oxygène ; A. LEDUC (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 311). — On a trouvé 0,41423 pour densité du gaz tonnant, dégagé par électrolyse de l'eau au sein d'une solution de potasse, pour éviter la production d'ozone. Les densités de l'hydrogène et de l'oxygène ayant été trouvées

dans des expériences préalables (t. 7, p. 144) égales à 0,06947 et 1,10503, on a l'équation

$$x \times 0,06947 + (100 - x)1,10503 = 100 \times 0,41423,$$

d'où l'on tire :

$$x = 66,708$$

Le rapport des volumes de l'hydrogène et de l'oxygène ainsi dégagés de leur combinaison est donc, à 0°, 2,0037, et le volume atomique de l'oxygène (rapporté à l'hydrogène H = 2[v]) est 1,9963.

Pour avoir la composition en poids de l'eau, il suffit de prendre le rapport $\frac{33,292 \times 1,10503}{66,708 \times 0,06947}$, ce qui donne, pour le poids atomique de l'oxygène, 15,877.

Le poids atomique, déduit par le même auteur de la synthèse de l'eau, est 15,882 à 1/5000 près de sa valeur.

Il convient donc d'adopter le nombre 15,88 comme moyenne des nombres 15,882 et 15,877 dont l'un est très probablement approché par excès et l'autre par défaut.

Conséquence. — Le poids moléculaire de la vapeur d'eau est d'après cela 17,88. Sa densité théorique, en prenant pour point de départ celle de l'hydrogène, serait

$$\frac{17,88 \times 0,06947}{2} = 0,6212.$$

Mais il convient de partir de la densité de l'oxygène dont la compressibilité est à peine supérieure à celle de l'air. On obtient alors

$$\frac{1,10503 \times 17,88}{2 \times 15,88} = 0,6221.$$

On voit donc que la densité expérimentale de la vapeur d'eau ne peut descendre au-dessous de 0,622. P. A.

Sur un nitrate basique de calcium ; A. WERNER (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 169). — A une solution saturée à froid de nitrate de calcium, on ajoute de la chaux bien divisée et en bouillie dans un peu d'eau, jusqu'au moment où elle ne se dissout plus. On agite la solution dans un flacon bouché ; après quelques minutes, le liquide se prend en masse semi-solide, composée de longues aiguilles.

Pour opérer la transformation complète des particules de chaux non dissoutes, on laisse reposer le mélange pendant deux à trois

jours, en ayant soin de lui faire subir des variations de température. Ces variations produisent des décompositions et reformations partielles du composé, et ces réactions chimiques désagrègent peu à peu les particules de chaux.

Toutes ces opérations doivent être faites à l'abri de l'acide carbonique de l'air. La séparation du nouveau corps de son eau-mère visqueuse se fait à la trompe; on fait passer à travers une couche d'amiante.

Le corps est desséché sur de la porcelaine dégourdie, sous des cloches dont l'air a été débarrassé d'acide carbonique. Il est très bien cristallisé en longues aiguilles. La composition chimique répond à la formule

$$Ca(AzO^3)^2 + Ca(OH)^2 + 2{,}5H^2O.$$

En chauffant ce corps à 160°, au sein d'un tube en U, dans un courant d'air sec, il a perdu son eau de cristallisation : il ne reste que l'eau d'hydratation de la chaux et le corps formé peut s'écrire

$$Ca\begin{matrix}<^{AzO^3}\\ _{OH}\end{matrix}.$$

L'eau décompose immédiatement le sel, en laissant un résidu qui contient encore une forte dose de nitrate de calcium mélangé à un excès de chaux, la majeure partie du nitrate s'étant dissoute.

L'étude calorimétrique a montré que la chaleur de formation du corps anhydre, en partant de l'azotate de calcium anhydre et de l'hydrate de calcium solide, est de $+2^{Cal}$ par molécule. L'union de $2{,}5H^2O$ liquide avec le sel anhydre dégage $+8^{Cal},4$. Soit $10^{Cal},4$ pour la chaleur de formation du sel hydraté solide. Comme dans la préparation du sel basique, on part d'éléments dissous pour arriver à un corps solide, la réaction réelle ne produit que $+6^{Cal}$, la chaleur de dissolution du sel étant de $4^{Cal},4$.

L'existence de cet azotate basique de calcium rapproche encore davantage l'acide azotique des acides phosphorique et arsénique.

P. A.

Sur l'efflorescence du sulfate de cuivre et de quelques autres sulfates métalliques; H. BAUBIGNY et **E. PÉCHARD** (*C. R.*, t. **115**, p. 171). — La marche de l'efflorescence du *sulfate de cuivre* se trouve modifiée, suivant que ce sel a cristallisé dans un milieu neutre ou dans un milieu acide. Des quantités très faibles d'acide sulfurique ont une grande

influence. Des expériences comparatives nombreuses ont montré nettement que le sel acide s'effleurit beaucoup plus rapidement que le sel neutre; et l'on voit, en effet, que le premier est complètement blanc quand le second commence à peine à présenter quelques points blancs à sa surface. Si donc on veut obtenir un hydrate bien défini et bien stable, il sera nécessaire que la dissolution qui donnera les cristaux soit rigoureusement neutre au méthylorange.

L'hydrate à 5 molécules d'eau pourra donc être conservé pendant longtemps dans l'air sec sans changer de composition.

Il en est de même pour le *sulfate de cobalt* (6 molécules d'eau) avec cette différence qu'au commencement la vitesse est à peu près la même pour le sel neutre et le sel acide, la stabilité de l'hydrate à 7 molécules d'eau n'étant pas modifiée par la présence de l'acide.

Pour le *sulfate de zinc*, le sel neutre et le sel légèrement acide arrivent ensemble à la composition $SO^4Zn + 2H^2O$. Le sel acide perd rapidement 3 molécules d'eau, tandis que le sel neutre n'en perd qu'une; puis ce dernier s'effleurit très rapidement et atteint la composition du sel acide.

Les sulfates doubles, cobalt et potassium, zinc et potassium, aluns d'ammoniaque, aluns de chrome diffèrent des sels simples en ce qu'il est nécessaire que la dissolution d'où ils sortent soit très acide pour que cette acidité ait une influence sur la vitesse d'effleurissement. P. A.

Sur les combinaisons phosphopalladiques ; E. FINCK (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 176). — On chauffe une heure à 250°, sans dépasser 280°, un ballon à long col renfermant 106,5 parties de palladium divisé et 208,5 parties de perchlorure de phosphore. Il se forme un liquide brun-rouge, ne mouillant pas le verre, et qui se solidifie par refroidissement en gardant sa couleur brun-rouge.

Ce produit est soluble à chaud dans la benzine cristallisable et sèche. Par refroidissement, cette solution laisse déposer des aiguilles brunes qui, purifiées par recristallisation dans la benzine, séchées dans un courant d'air sec et analysées, donnent des nombres s'accordant avec la formule PCl^5Pd ou PCl^3PdCl^2.

Le chlorure $PCl^3P^3dCl^2$ (chlorure phosphopalladeux) est altérable à l'air. L'eau le décompose immédiatement, en produisant de l'acide chlorhydrique et un acide de formule $P(OH)^3PdCl^2$.

Pour obtenir cet acide, il suffit de dissoudre le chlorure phosphopalladeux dans un excès d'eau et d'évaporer la solution dans

le vide : l'acide cristallisé est jaune-rouge. Les cristaux sont déliquescents.

L'action des alcools sur le chlorure phosphopalladeux est analogue à l'action de l'eau. Elle donne les éthers correspondant à l'acide précédent.

Pour préparer l'éther méthylique, on fait tomber goutte à goutte de l'alcool méthylique absolu sur le chlorure phosphopalladeux qu'on maintient refroidi. On a une solution qui, par évaporation dans le vide, cristallise. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans la benzine cristallisable. Ces cristaux ont pour formule $P(CH^3O)^3PdCl^2$.

On obtient à peu près de la même manière des cristaux d'éther éthylique $P(C^2H^5O)^3PdCl^2$.

Le chlorure phosphopalladeux dissous dans la benzine se combine à chaud, molécule à molécule, avec le trichlorure de phosphore. La solution laisse déposer par refroidissement des aiguilles jaunes, soyeuses, décomposables à l'air.

L'eau les décompose également avec formation d'acide chlorhydrique et d'un acide particulier. Les aiguilles jaunes précédentes sont solubles dans les alcools éthylique et méthylique en donnant des composés dont l'étude se poursuit. P. A.

Propriétés et préparation du proto-iodure de carbone C^2I^4; H. MOISSAN. (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 152). — Le tétra-iodure de carbone, abandonné dans le vide à la lumière solaire, se dédouble en iode libre et proto-iodure C^2I^4. A la lumière diffuse, la décomposition est beaucoup plus lente. Une température de 120° amène le même résultat. Enfin une solution de tétra-iodure de carbone, mise au contact des métaux, se décolore à froid et donne bientôt la teinte du proto-iodure. C'est sur cette réaction qu'est fondé le meilleur mode de préparation.

Pour préparer une notable quantité de proto-iodure de carbone on réduit le tétra-iodure par l'argent en poudre. Pour cela, on introduit, dans un matras bien sec, du tétra-iodure de carbone pur et la quantité suffisante de tétra-chlorure ou de sulfure de carbone, nécessaire à la dissolution. On refroidit dans un courant d'eau et l'on ajoute par petite portion la quantité d'argent nécessaire pour enlever au tétra-iodure la moitié de son iode.

Le matras est ensuite scellé et on laisse la réaction se produire à froid jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une teinte jaune pâle.

Aux environs de la température de 50° un excès d'argent produit une réduction complète avec dépôt de charbon.

Lorsque la réaction est terminée, on décante le liquide, on épuise le résidu d'iodure d'argent par une nouvelle quantité de tétrachlorure de carbone, puis les liquides sont filtrés et distillés incomplètement au bain-marie.

Par refroidissement, la solution abandonne des aiguilles jaunes très brillantes. On peut purifier ces cristaux, soit par une nouvelle cristallisation dans le tétra-chlorure, soit par sublimation dans le vide.

Le proto-iodure de carbone se présente en beaux cristaux de couleur jaune pâle, d'une densité de 4,38, fondant à 185° et volatils sans décomposition au-dessus de leur point de fusion. Par volatilisation lente dans le vide, à la température de 100 à 120°, on obtient en quelques jours de beaux cristaux transparents dont certains se présentent en tables hexagonales très réfringentes. Ce composé commence à se dissocier vers 200° ; de l'iode est mis en liberté et il se forme un résidu noir de carbone.

Le proto-iodure de carbone est très soluble dans le sulfure de carbone; il se dissout également dans le tétrachlorure et l'éther ordinaire qui, par refroidissement, l'abandonne très bien cristallisé. Il est peu soluble dans l'alcool anhydre froid, mais il se dissout dans ce liquide à l'ébullition, et se dépose ensuite sous forme de petits prismes brillants.

L'hydrogène est sans action sur le proto-iodure de carbone. Chauffé vers 200° dans ce gaz, il se volatilise sans produire d'acide iodhydrique.

Le chlore et le brome n'attaquent pas à froid le proto-iodure de carbone. A chaud, ils sont absorbés sans qu'il y ait mise en liberté d'iode. Il se forme dans ce cas un bromo-iodure et un chloro-iodure encore indéterminés.

Dans l'oxygène, le proto-iodure fond d'abord sans décomposition, puis se dissocie et le carbone brûle.

De même le soufre donne du sulfure de carbone.

Le phosphore n'agit qu'au-dessus de son point de fusion. La masse devient incandescente et l'excès de phosphore se volatilise.

Les oxydants, permanganate, acide chromique ou nitrique, n'attaquent pas ce corps à l'ébullition. Il faut chauffer le mélange d'acide azotique fumant et d'iodure à 180° en tube scellé pour amener la destruction.

L'acide sulfurique ne réagit qu'à 250°.

La potasse dissoute n'agit pas sensiblement. La potasse fondante donne de l'iodoforme, de l'iodure et du carbonate de potassium. P. A.

Sur la toxicité comparée des métaux alcalins et alcalino-terreux; P. BINET (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 251). — On procédait par injection sous-cutanée, les métaux étudiés étant à l'état de chlorures. Nous ne rendons compte que des conclusions relatives à la toxicité en général, sans nous occuper des effets spéciaux.

D'après l'intensité de leur action toxique, étudiée chez la grenouille, les métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être classés dans l'ordre décroissant suivant : *lithium*, *potassium* et *baryum*, très toxiques ; *calcium* et *magnésium* beaucoup moins toxiques; *strontium*, peu toxique; *sodium*, d'une toxicité presque nulle.

Chez les mammifères, l'ordre est un peu différent. C'est le baryum qui, pour eux, est de beaucoup le plus toxique.

Chez des grenouilles rousses, d'un poids moyen de 30 grammes, on a obtenu les chiffres suivants, comme dose mortelle limite pour les divers chlorures :

	Chlorures.		Valeur en métal.	Poids atomique.
LiCl.....	0,01	Li.....	0,0066	7
KCl.....	0,015 à 0,02	K.....	0,008 à 0,01	39
$BaCl^2$.....	0,02 à 0,025	Ba.....	0,013 à 0,016	137
$CaCl^2$.....	0,07	Ca.....	0,025	40
$MgCl^2$.....	0,11	Mg.....	0,028	24
$SrCl^2$.....	0,12	Sr.....	0,066	87,5
NaCl toxicité presque nulle (seulement un peu de faiblesse avec 0,30).....				23

Si l'on prend pour unité de toxicité celle du strontium, on aurait les valeurs approchées suivantes pour les divers métaux :

Sodium.....	0
Strontium.....	1
Magnésium.....	2,5
Calcium.....	3
Baryum.....	5
Potassium.....	7
Lithium.....	10

Il n'y a donc pas de rapport constant, contrairement à la loi posée par Rabuteau, entre la toxicité d'un métal et son poids atomique;

cette relation ne peut pas être cherchée non plus dans les éléments d'un même groupe, Ainsi, dans la triade *lithium*, *sodium*, *potassium*, c'est l'élément du milieu qui est le moins toxique ; de même, dans la triade *calcium*, *strontium*, *baryum*. Toutefois on ne saurait en déduire une règle générale, applicable à d'autres triades. P. A.

Sur la constitution du pyrogallol; R. de FORCRAND (*C. R.*, 1892, t. **115**, p. 284). — De la considération des données thermo-chimiques connues concernant les phénols polyatomiques, l'auteur déduit que la constitution du pyrogallol doit être exprimée par la formule $C^6H^3(OH)^3_{(1.2.3)}$. P. A.

Recherches sur la constitution chimique des peptones; P. SCHÜTZENBERGER (*C. R.*, t. **115**, p. 208). — On a peptonisé la fibrine du sang de cheval, puis on a décomposé la peptone ainsi obtenue, par hydratation, au moyen de la baryte, entre 150 et 200°.

La fibrine de sang de cheval, bien lavée à l'eau et exprimée, est traitée encore humide, par portions de 350 grammes représentant 75gr,5 de fibrine sèche, par 2lit,5 d'eau distillée à 40° de température, additionnés de 12 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré. Le produit se gonfle aussitôt, devient transparent et gélatineux, en absorbant la totalité de l'eau acidulée.

On ajoute ensuite, en remuant, 7gr,5 de pepsine extractive commerciale, dite à 100 0/0, préalablement dissoute dans 50 à 100 centimètres cubes d'eau tiède.

En quelques instants, moins d'une minute, la masse gonflée et gélatineuse se liquéfie complètement.

Le tout est versé dans un flacon, additionné de 10 centimètres cubes d'acide prussique à 20 0/0, pour éviter les altérations microbiennes, et maintenu pendant cinq jours à l'étuve à 40°. On obtient ainsi un liquide limpide, presque incolore, au fond duquel s'est réuni un dépôt floconneux léger, de couleur brunâtre. Le poids de ce résidu floconneux, qui renferme de la graisse, un peu d'hématine et probablement de la nucléine, est compris entre 3,0 à 3,5 pour 75,5 de fibrine sèche. Il représente donc 4 à 4,7 centièmes du poids de la fibrine employée, supposée sèche.

La solution offre tous les caractères assignés à la peptone d'albuminoïde. Elle ne précipite ni par l'acide nitrique, ni par l'acide acétique et le cyanure jaune ; donne la réaction du biuret ; précipite par le réactif de Millon, l'acide phosphotungstique, le tannin,

l'eau de brome, l'iodure de potassium ioduré, l'acide picrique, l'acétate de plomb ammoniacal, l'acide phosphomolybdique.

L'acide chlorhydrique ajouté au début de l'opération a été éliminé au moyen d'une quantité d'oxyde d'argent pur strictement équivalente.

Lorsque, sous l'influence de la chaleur d'un bain-marie, le chlorure d'argent s'est réuni au fond de la capsule et que le liquide s'est éclairci, on filtre et on lave; le liquide filtré est neutre au papier réactif. Il est amené, par évaporation au bain-marie, à consistance sirupeuse, puis évaporé à sec dans le vide sec.

La masse friable ainsi obtenue est pulvérisée, séchée à froid dans le vide et pesée.

Cette *fibrine-peptone* renferme des corps précipitables par un excès de sulfate d'ammoniaque et désignés par MM. Kühne et Chittenden sous le nom d'albumoses.

$75^{gr},5$ de fibrine de sang de cheval supposée sèche ont donné :

1° $3^{gr},5$ de résidu insoluble floconneux ;

2° $81^{gr},157$ de poudre soluble. De ce nombre il y a à retrancher $6^{gr},157$ de matière sèche correspondant aux $7^{gr},5$ de pepsine extractive employée. Il reste après cela $75^{gr},0$ de fibrinepeptone.

Le poids de l'eau fixée pendant la digestion des $75^{gr},5$ de fibrine est donc égal à $3^{gr},0$, soit 3,97 0/0.

La fibrinepeptone totale séchée dans le vide a donné, déduction faite des cendres :

Carbone	49,18
Hydrogène	7,09
Azote	16,33
Oxygène et soufre	27,40

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux obtenus par MM. Kühne et Chittenden avec l'amphopeptone de fibrine de sang.

La transformation est exprimée quantitativement par l'équation

$$\underbrace{C^{56}H^{92}Az^{16}O^{20}}_{\text{Fibrine.}} + \underbrace{3H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{56}H^{98}Az^{16}O^{23}}_{\text{Fibrinepeptone.}}.$$

$$C^{56}H^{92}Az^{16}O^{20}\ \text{(fibrine) exige :}\ \left\{\begin{matrix} C = 51,37 \\ Az = 17,0 \end{matrix}\right\}\ H = 7,00.$$

Le poids d'eau fixée serait, d'après cette équation, égal à 4,1 0/0.

La fibrinepeptone a été chauffée entre 150 et 180° pendant six heures, avec trois fois son poids d'hydrate de baryte. On a trouvé,

en suivant la méthode publiée à propos de l'étude de l'albumine, pour 100 de matière :

Azote ammoniacal	4,1	3,95
Acide carbonique	5,94	»
Acide acetique	3,16	»
Poids du résidu fixe	87,82	»

La somme des produits retrouvés est, à peu de chose près, égale au poids de la fibrinepeptone employée :

99,35 au lieu de 100.

Ce résultat semblerait indiquer qu'il ne s'est pas fixé d'eau pendant la décomposition de la fibrinepeptone, sous l'influence de la baryte.

Mais l'analyse élémentaire du résidu fixe après la baryte a donné, déduction faite des cendres, pour 100 du résidu fixe :

Carbone	47,52
Hydrogène	7,61
Azote	12,93
Oxygène	31,94

En calculant, d'après cela, le carbone et l'azote correspondant aux 87,82 de résidu, ainsi que le carbone correspondant à l'acide carbonique et à l'acide acétique, on voit qu'il manque, pour 100 de fibrinepeptone mise en expérience, à peu près 5 de carbone et 1 d'azote. Cette perte, qui est de beaucoup supérieure aux erreurs que comporte l'expérience, faite avec les plus grands soins, ne peut s'expliquer que si l'on admet la formation de un ou de plusieurs composés volatils ayant échappé à l'analyse.

Dans le traitement des matières albuminoïdes par la baryte, l'auteur avait déjà signalé la mise en liberté de corps volatils appartenant au groupe du pyrrol ou de la pyridine.

En tenant compte de ces observations, on peut chercher à représenter la décomposition de la fibrinepeptone par la baryte au moyen d'une équation chimique du genre de la suivante, qui traduit en nombres ronds, et assez approximativement, l'ensemble des données de l'expérience :

$$\underbrace{C^{36}H^{56}Az^{10}O^{12}}_{\text{Fibrinepeptone.}} + 6H^2O = 2CO^2 + 4AzH^3 + 0{,}5C^6H^4O^2 + C^6H^7Az + \underbrace{C^{31}H^{56}Az^{10}O^{14}}_{\text{Résidu fixe après la baryte.}}.$$

La formule purement schématique attribuée au résidu fixe correspond à :

Carbone	47,35
Hydrogène	7,47
Azote	12,93
Oxygène	32,25

nombres très voisins de ceux fournis par l'analyse.

Il résulte de là que la fibrinepeptone, prise dans son ensemble, ne diffère de la fibrine initiale que par les éléments de l'eau. Remarquons surtout que l'acide carbonique et l'azote ammoniacal que donnent les albuminoïdes, dans leur hydratation sous l'influence de la baryte, n'apparaissent en aucune façon pendant cette première phase physiologique de transformation. Les uréides que renferme la fibrine subsistent donc en entier après peptonisation.

Sous l'influence de la baryte elle perd, comme les albuminoïdes en général, le quart de son azote total sous forme d'ammoniaque. Il se sépare en même temps : une dose d'acide carbonique, qui est, avec l'ammoniaque, dans le rapport de $\frac{CO^2}{2AzH^3}$; de l'acide acétique.

Le résidu fixe se rapproche de la forme générale $C^nH^{2n}Az^2O^4$, avec un peu d'hydrogène en moins et un peu d'oxygène en plus :

Rapport atomique de H à C	1,89
— — de O à Az	2,18

Comme pour les albuminoïdes, ce résidu fixe, obtenu avec la baryte, est un mélange de divers composés amidés, la plupart cristallisables, de même nature que ceux obtenus avec la fibrine soumise directement à l'action de la baryte. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 JUILLET 1892.

Présidence de M. A. Le Bel.

MM. Friedel et Combes déposent un pli cacheté.

MM. Lachaud et Lepierre en poursuivant l'étude des réactions du bisulfate d'ammoniaque sur le nickel et le cobalt ont obtenu les produits suivants :

$3(SO^4Ni)2SO^4Am^2$, corps très avide d'eau, cristallise en tétraèdres.

$3(SO^4Co)2SO^4Am^2$, corps très avide d'eau, cristallise en tétraèdres.

SO^4Ni, en octaèdres, précédemment obtenu par M. Klobb.

SO^4Co, en octaèdres précédemment obtenu par M. Klobb.

Mais si le bain a un excès, même minime, de SO^4H^2, la forme des sulfates varie, et l'on obtient des fuseaux de couleur plus claire. Cette différence de cristallisation tient à la présence d'un excès de SO^4H^2, 5 millièmes, fixé dans la molécule, et qui ne part pas à 410° pendant quinze heures, dans un courant d'azote.

Les sulfates calcinés donnent des oxydes de même forme.

Les mêmes auteurs ont remarqué que SO^4HAzH^4 réagissant sur le verre après un temps assez long, le dépolissait; le verre perd de son poids, jusqu'à 22 et 23 0/0, à ce moment toute la soude et la potasse ont été dissoutes, CaO, Mg,O, etc., sont peu entraînées. On a ainsi un reste de squelette du verre.

Réaction semblable sur le cristal pour la potasse.

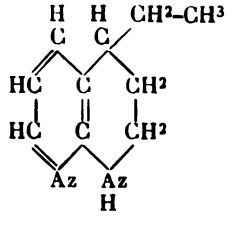
L'acide sulfurique n'a pas d'action ou une action très faible, non comparable.

M. Béchamp a pu réaliser la fermentation directe de l'empois d'amidon et du sucre de canne en les mettant en contact avec de la craie de Sens, et certains autres calcaires. Il attribue ces

fermentations aux microzymas de ces calcaires, petits corpuscules organisés ayant environ $0^{mm},005$, dont il a fait l'analyse élémentaire en déterminant le carbone, l'hydrogène et l'azote et qui, dans la craie de Sens sont encore accompagnés d'une trace de matière organique albuminoïde. Ces microzymas fluidifient l'empois de fécule et produisent de l'alcool en l'absence de toute levure; il se produit en même temps de l'acide acétique et de l'acide butyrique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. Avec le saccharose, en même temps que l'alcool et l'acide acétique, il se forme de l'acide lactique. L'alcool éthylique à 1 0/0 environ fermente également, mais en présence d'une matière albuminoïde, en donnant les acides acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, œnanthylique et caprylique, le caproïque étant le terme dominant, ainsi que des alcools homologues de l'alcool éthylique, avec dégagement d'hydrogène et d'hydrure de méthyle. Avec la glycérine on obtient des produits analogues. L'alcool méthylique, lui aussi, fermente dans les mêmes conditions. Ces mêmes fermentations ne peuvent pas être réalisées par le carbonate de chaux pur précipité, même en présence de la même matière albuminoïde.

M. Brochet expose, au nom de M. Etard, une formule de la nicotine qui résume toutes les propriétés de cet alcaloïde y compris le pouvoir rotatoire.

Cette formule est :



La nicotine ne serait donc pas le dérivé d'un dipyridyle.

M. Gasselin étudie l'action du fluorure de bore sur le borate triméthylique $B{\equiv}(OCH^3)^3$; il obtient la monofluorhydrine $B\begin{matrix}\diagup Fl\\ \diagdown (OCH^3)^2\end{matrix}$ et la difluorhydrine $B\begin{matrix}\diagup Fl^2\\ \diagdown OCH^3\end{matrix}$ qui se produisent par le même mécanisme dans l'action du fluorure de bore sur l'alcool méthylique.

Il montre que l'acide fluoxyborique $BFl^3O^3H^4$, de densité 1,1574, bouillant à 92° sous une pression de 3 centimètres de mercure,

obtenu comme résidu de la réaction de BFl^3 sur l'alcool méthylique, n'est pas un composé défini, mais un mélange d'acides résultant de l'hydratation de BFl^3 :

$$2BFl^3 + 3H^2O = 2HFl + BFl^4H + B(OH)^3.$$

La décomposition par l'eau de la combinaison moléculaire $BFl^3 + (CH^3)^2O$ donne également lieu à la production des mêmes acides dans la proportion de 1 . BFl^4H pour 2HFl.

Il signale enfin l'action particulière des fluoborates alcalins sur les sels neutres de calcium qui les décomposent en $CaFl^2$ et HFl libre, d'où la nécessité, pour précipiter tout le fluor dans l'analyse de ces corps, de saturer de nouveau cet acide fluorhydrique libre pour qu'il fasse la double décomposition avec le sel de calcium.

Cette remarque s'applique aussi à l'analyse de la difluorhydrine $B\begin{matrix}Fl^2\\ \diagdown OCH^3\end{matrix}$ qui donne, comme produits acides de décomposition par l'eau, de l'acide fluoborique et de l'acide borique.

M. Granger a obtenu par combinaison directe des éléments un phosphure de cuivre cristallisé P^2Cu^5. Le phosphore ne réagit pas sur le mercure, mais l'iodure de phosphore, traité par le mercure métallique, lui a donné un phosphure Hg^3P^4 cristallisé.

M. Hauser présente le travail qu'il a fait avec M. Muller sur la décomposition des diazoïques par l'eau. Il indique que cette décomposition suit tantôt la loi des masses actives et que la formule $C = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-n}$ se vérifie très bien; il montre que dans d'autres cas la décomposition est donnée par $y = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-n}$ où y est une fonction linéaire du temps.

M. Desesquelle communique à la Société les premiers résultats des recherches qu'il a entreprises sur les phénols mercuriques Appliquant au naphtol β le mode de préparation du phénate de mercure employé par Romei, qui consiste à faire agir le bichlorure de mercure sur le phénol potassé en solution aqueuse, il a obtenu simultanément du β-naphtolate de mercure chloré $Hg\begin{matrix}Cl\\ \diagdown O.C^{10}H^7\end{matrix}$ soluble dans l'alcool bouillant et un autre composé qu'il n'a pas encore eu le temps de caractériser et qui est probablement du β-naphtolate de mercure. Il se propose d'étendre ses recherches aux autres phénols.

M. Garros a comparé les propriétés de la gomme arabique et celles de la gomme du cerisier; il a constaté que, tandis que la gomme arabique précipite par le sous-acétate de plomb et est insoluble dans l'acide sulfurique concentré, la gomme du cerisier ne précipite pas par l'acétate de plomb et se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une matière sucrée.

Il a également rencontré dans la gomme du cerisier un ferment qui dissout les métagummates insolubles.

M. Adam rend compte de ses recherches sur la formation et la décomposition des différents bromures xyléniques.

SÉANCE DU 11 NOVEMBRE 1892.

Présidence de M. A. Le Bel.

Sont présentés comme membres :

M. Paunesco, 3, rue Michelet, présenté par MM. Friedel et Genvresse,

M. Jansen, 130, boulevard Malesherbes, présenté par MM. Friedel et Genvresse,

M. Mutelet, 1, impasse Saint-Claude, présenté par MM. A. et C. Combes,

M. Millet, 42, rue Lhomond, présenté par MM. Delano et Hanriot,

M. Gousse, pharmacien à Saint-Malo, présenté par MM. Chassevent et Roussel.

M. Maquenne en faisant réagir un mélange de charbon et de magnésium en poudre sur la baryte anhydre a obtenu un carbure de baryum C^2Ba que l'eau décompose avec production d'acétylène à peu près pur. Ce carbure de baryum se prête difficilement aux doubles réactions; toutefois, traité par l'iode, puis par l'eau, il donne avec un bon rendement l'éthylène periodé C^2I^4. L'auteur s'est assuré que ce même composé prend naissance dans l'action des hypoïodites sur l'acétylène.

M. Wyroubоff entretient la Société de ses recherches sur le pouvoir rotatoire des solutions. Il a essayé de placer cette ques-

tion, si obscure encore, sur le terrain de la physique moléculaire. Au lieu de considérer, comme on l'a fait jusqu'à présent, la structure de la molécule chimique, il a pris pour point de départ le réseau cristallin qui, à son avis, joue dans la production du phénomène le rôle prépondérant. Après avoir comparé entre eux les pouvoirs rotatoires de solutions renfermant des corps de mêmes formes géométriques et de même propriété optique, il est arrivé à formuler ce fait général très simple, *que les solutions géométriquement et physiquement isomorphes ont sensiblement le même pouvoir rotatoire.* Il suit de là que le pouvoir rotatoire a pour cause immédiate la symétrie du réseau cristallin, et que la particule dissoute conserve cette symétrie. Cette particule n'est donc point la molécule chimique et il n'y a pas dissociation en éléments simples, comme on tend à l'admettre actuellement.

M. Le Bel répond que M. van t'Hoff et lui ont admis et admettent encore que M. Pasteur attribuait la dissymétrie observée sur les cristaux des tartrates à la dissymétrie de la molécule chimique et non pas, comme M. Wyrouboff, à celle de la molécule cristalline. Dans le cas où l'illustre chimiste aurait partagé la manière de voir de M. Wyrouboff, les auteurs de la stéréochimie moderne pourraient réclamer pour eux l'honneur d'avoir posé le principe fondamental de cette science; ils ne croient pas y avoir droit néanmoins.

M. Le Bel partage la manière de voir de M. Wyrouboff sur l'incertitude des observations de pouvoirs rotatoires dans l'alcool et l'eau, laquelle est due aux combinaisons que les corps actifs contractent avec ces liquides; il regrette comme lui que l'on soit obligé de recourir si souvent à ces dissolvants; mais précisément il ressort de là que les mesures de M. Wyrouboff faites dans l'alcool ne sont pas absolument à l'abri de toute critique.

Quant à l'opinion énoncée par M. Wyrouboff, à savoir que la molécule cristalline persiste dans les dissolutions et dans les vapeurs, elle est contraire à la fois aux lois des densités de vapeurs et à celles de la cryoscopie. Il ne croit pas utile de discuter cette conception qui jusqu'à présent n'a pas trouvé d'autres défenseurs.

M. Friedel ne pense pas que la voie dans laquelle est entré M. Wyrouboff puisse contribuer beaucoup à l'éclaircissement de la question controversée. Indépendamment de ce qu'il y a de singulier à admettre dans des liquides et forcément aussi dans des

vapeurs, puisque le pouvoir rotatoire y subsiste, des groupements cristallins, il est évident que la symétrie des cristaux doit être intimement liée à celle de la molécule chimique. Pour expliquer la dissymétrie cristalline, il faut donc remonter à la dissymétrie de la molécule et cette dernière suffisant parfaitement, de l'avis des physiciens les plus compétents, pour produire la rotation du plan de polarisation de la lumière polarisée, il est inutile d'avoir recours à l'hypothèse que fait M. Wyrouboff.

Des faits intéressants, mais en bien petit nombre qu'il a observés et qui prêtent d'ailleurs à des observations sur lesquelles il y aura lieu de revenir, le savant cristallographe ne peut tirer autre chose qu'une égalité de pouvoir rotatoire dans les corps isomorphes. Ce fait important fût-il établi d'une manière incontestable, il ne semble pas qu'on pût en déduire une explication du pouvoir rotatoire ; tout au plus aurait-on déterminé une des conditions du problème.

M. Alb. Colson ne veut pas rechercher si la dissemblance de 4 groupements liés à un atome de carbone et la notion géométrique appelée dissymétrie sont réellement une seule et même chose. M. Colson se propose uniquement d'ajouter de nouvelles preuves à celles qu'il a déjà données à l'appui de cette proposition qui ressort également des expériences de M. Wyrouboff, savoir : « l'hypothèse du carbone asymétrique est impuissante à indiquer le sens du pouvoir rotatoire, même quand on ajoute à cette hypothèse les considérations introduites par M. Guye. »

Après avoir rappelé que la théorie de MM. Le Bel et van t'Hoff ne tenait pas compte des masses fixées au carbone et ne différenciait les corps que par la position relative des atomes ou des radicaux dans l'espace, M. Colson montre que l'idée de masse, introduite par M. Guye pour déterminer le sens du pouvoir rotatoire, est sujette à de nombreuses exceptions.

En étudiant l'acide diacétyltartrique, M. Colson a déjà établi un premier point que M. Wyrouboff vient une fois de plus de démontrer, c'est que M. Guye négligeait absolument l'eau d'hydratation ; M. Colson a établi, deuxièmement, que les acétyltartrates échappent à la règle formulée par M. Guye (ces sels ont, il est vrai, été observés en solution aqueuse ; mais M. Guye a opéré de même pour les tartrates et les glycérates) ; troisièmement, que les corps cycliques tels que l'anhydride diacétyltartrique qui polarisent en sens inverse de l'acide correspondant échappent aussi aux règles du produit d'asymétrie.

MM. Le Bel et Guye répondent sur ce dernier point que la règle ne s'applique pas parce que l'anhydride renferme une chaîne fermée $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O$.

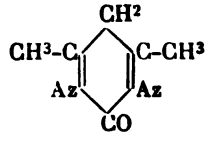
Ce n'est pas là une explication, et celles que l'on peut donner paraissent tomber devant de nouveaux faits étudiés par M. Colson; les tartrates et diacétyltartrates de diamines présentent des chaînes fermées et polarisent dans le même sens que les acides générateurs; et la dissociation de ces sels par l'eau est très faible, attendu que l'eau agit peu sur le pouvoir rotatoire moléculaire. Bien plus, dans le diacétyltartrate d'éthylènediamine, la masse placée à droite du plan principal de symétrie est non seulement plus lourde que la masse de gauche; mais ses bras de levier sont plus longs, et la chaîne est fermée. Malgré ces trois conditions qui, d'après la théorie de M. Guye, concordent pour rendre le composé dextrogyre, il reste lévogyre comme l'acide générateur.

MM. A. et C. Combes présentent deux mémoires dans lesquels ils ont résumé les recherches poursuivies par eux sur l'action des amines grasses, sur la pentanedione 2.4 et ses homologues; ils décrivent les produits obtenus par l'action de l'ammoniaque, de l'éthylamine, de la diéthylamine et font une étude détaillée de l'action de l'iodure de méthyle et de la chaleur sur l'acétylacétonamine (amino 2, penténone 2.4). Dans cette dernière action, il se produit un mélange de plusieurs bases; ils ont réussi à isoler l'une d'elles qui a pour formule $C^{15}H^{18}Az^2$.

L'action des diamines a été aussi étudiée; ils décrivent le produit de l'action de l'éthylènediamine sur l'acétylacétone; l'urée leur a fourni un composé répondant à la formule

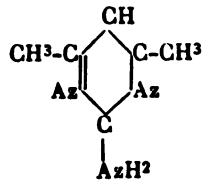
$$\begin{matrix}CH^3\text{-}C\text{—}CH^2\text{—}C\text{-}CH^3\\ \|\qquad\qquad\|\\ AzCOCH^3\quad AzCOCH^3\end{matrix}$$

fusible à 200° avec décomposition; les acides le transforment en diméthyloxypyrimidine



Cette réaction de l'urée a également été observée et publiée par M. Évans.

L'action de la guanidine sur la pentanedione 2.4 a donné naissance à une amino-diméthylpyrimidine :



fusible à 153°, dont MM. A. et C. Combes décrivent quelques sels et un hydrate ; ils continuent l'étude de cette base et de ses homologues.

MM. A. et C. Combes ont aussi étudié l'action des diamines aromatiques sur la pentanedione 2.4 et celle du chlorure de soufre sur le même composé ; ils communiqueront prochainement leurs observations.

M. DE BOISSIEU présente un nouveau modèle d'autoclave à fermeture rapide. Cet appareil est disposé de façon à permettre l'introduction du chlorure de méthyle ou de corps analogues.

M. HANRIOT signale parmi les pièces de la correspondance :

Un aide-mémoire de pharmacie chimique de M. JAMES ;

Un opuscule de M. J. MAMY, intitulé : *Notions sur les matières colorantes organiques ;*

Deux notes de M. DELAURIER : l'une *sur de nouveaux procédés pour la recherche de l'azote dans les composés organiques ;* l'autre *sur les combinaisons optiques et photographiques qui permettent d'observer les astres avec le plus fort grossissement possible.*

Une note de M. A. QUENTIN *sur le dosage du zinc par le ferrocyanure de potassium.*

Un *Guide d'analyse pratique par voie humide,* par M. DEFERT.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 142. — Utilisation de la pyrite grillée pour la fabrication des sels de fer ; par MM. A. et P. BUISINE.

La pyrite de fer est employée en quantité considérable dans la grande industrie chimique. Elle sert surtout à produire l'acide

sulfureux pour la fabrication de l'acide sulfurique. Pour cela, on la grille dans des fours spéciaux ; le soufre passe à l'état d'acide sulfureux, qui est envoyé dans les chambres de plomb, et le résidu est du peroxyde de fer presque pur.

Pendant longtemps, la cendre de pyrite a été un résidu encombrant et sans valeur. Depuis quelques années cependant, on commence à l'employer en métallurgie ; on est parvenu, en effet, à traiter dans les hauts fourneaux le résidu du grillage des pyrites les plus pures.

On pourrait utiliser plus avantageusement une partie de ces résidus pour la production des sels de fer; on les obtiendrait ainsi plus économiquement que par le procédé actuel, qui consiste à faire réagir les acides sur le fer. De cette façon, on n'obtient, en outre, que des sels ferreux dont la transformation en sels ferriques est coûteuse ; c'est pourquoi l'industrie utilise peu ces derniers. Jusqu'à présent, on n'avait pas employé la cendre de pyrite à cet usage, car, après des essais trop superficiels, on avait considéré ce peroxyde de fer comme inattaquable, ou du moins peu attaquable, par les acides. Il n'en est rien cependant, il se dissout sans difficulté dans les acides sulfurique et chlorhydrique, en donnant du sulfate et du chlorure ferrique, qu'on peut transformer ultérieurement en sels ferreux.

Si l'on mélange la pyrite grillée, en poudre fine, avec de l'acide sulfurique (de 50 à 66° B), en quantité calculée pour saturer tout le peroxyde de fer, la réaction se déclare déjà à froid ; mais dans ces conditions elle est lente et toujours incomplète. A chaud, elle se fait beaucoup plus rapidement ; elle est terminée en quelques heures et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Il est, dans tous les cas, inutile de dépasser 300°.

On obtient ainsi, suivant les proportions employées et la température à laquelle on porte le mélange, du sulfate ferrique renfermant un excès d'acide sulfurique, du sulfate ferrique neutre ou normal, et même des sulfates ferriques basiques. Un mélange de 45 parties de pyrite grillée et de 100 parties d'acide sulfurique à 60° (proportions théoriques) chauffé à 130, 180 et 300°, fournit les produits dont nous donnons ci-dessous la composition

possible pour le traitement de grands volumes d'eau, sans entrainer des dépenses considérables.

MM. les ingénieurs des ponts et chaussées ont bien voulu mettre à notre disposition, pour nos expériences, l'admirable établissement de Grimonpont, construit sous leur direction pour l'épuration des eaux d'égouts des villes de Roubaix et de Tourcoing.

Les égouts de ces deux villes reçoivent, outre les eaux ménagères, toutes les eaux résiduaires des nombreux établissements industriels de ce centre manufacturier; celles qui contribuent surtout à la contamination sont les eaux de lavage des laines, des teintureries, etc. Le produit de ces égouts tombe dans un petit ruisseau, l'Espierre, qui passe dans l'usine de Grimonpont, pour être épuré avant son entrée en Belgique, où il va se jeter dans l'Escaut.

L'eau de l'Espierre, dont le débit est d'environ 40000 mètres cubes par jour, est extrêmement chargée en matières étrangères; sa composition est du reste assez variable avec l'époque, l'heure de la journée, etc., mais elle renferme quelquefois jusqu'à 10 kilos de résidu sec par mètre cube. Elle est noire, boueuse, fétide, riche en matières grasses et en particulier celles enlevées à la laine brute. Sa composition extrêmement complexe rend son épuration particulièrement difficile.

Jusqu'ici, pour l'épuration des eaux de l'Espierre, on avait employé à l'usine de Grimonpont, le procédé à la chaux. Mais l'emploi de ce réactif présentait de grands inconvénients et l'épuration était très imparfaite.

A proprement parler, on n'obtient ainsi qu'une clarification de l'eau plus ou moins complète. On n'enlève, en effet, que les produits en suspension et les matières grasses; on laisse dans l'eau la presque totalité des autres matières organiques dissoutes. De plus, l'eau ainsi traitée est fortement alcaline, prend une odeur spéciale et devient rapidement le siège d'une fermentation putride, favorisée par l'alcalinité du milieu et les matières organiques restant en dissolution. Enfin, le fonctionnement avec la chaux est très pénible et l'opération fournit des quantités considérables de boues, dont il est impossible de se débarrasser, car on ne peut en tirer aucun parti.

Le sulfate ferrique donne à tous les points de vue de meilleurs résultats.

Les essais importants qui ont été faits et qui se poursuivent à l'usine Grimonpont ont montré que ce procédé, tout en donnant

une eau parfaitement épurée, était très pratique, très simple et ne présentait aucun inconvénient dans son emploi en grand.

Les dernières expériences ont été poursuivies sans arrêt, jour et nuit, pendant plusieurs semaines, à raison de 20 000 mètres cubes environ par vingt-quatre heures.

La maison Kuhlmann nous a fourni pour cet essai 25 000 kilos de sulfate ferrique.

L'opération est très simple. L'eau à épurer est additionnée en quantité convenable d'une solution de sulfate ferrique ; les débits sont mesurés par des déversoirs. Le mélange est pris par des pompes centrifuges et refoulé dans de vastes bassins de décantation où le précipité formé se rassemble à la partie inférieure, tandis que l'eau parfaitement claire, prise à la partie supérieure, s'écoule d'une façon continue.

L'action du sulfate ferrique s'explique facilement. Ajouté en petites quantités aux eaux impures, ce sel est décomposé par les sels alcalins et alcalino-terreux qu'elles renferment ; l'oxyde ferrique ainsi précipité entraîne avec lui la totalité des matières en suspension, les matières grasses, les matières albuminoïdes, les matières colorantes, les principes odorants et en particulier les sulfures solubles qu'il fixe à l'état de sulfure de fer. Les microbes eux-mêmes sont entraînés avec le précipité dans une forte proportion. Il se fait en un mot un véritable collage du liquide.

Le précipité ainsi formé, abondant, lourd, grenu, se rassemble rapidement, de sorte que la décantation dans les bassins de dépôt se fait sans difficulté.

L'eau décantée est par suite rejetée parfaitement claire, incolore, neutre, complètement désinfectée et imputrescible ; elle ne renferme plus qu'une très faible proportion des matières organiques contenues primitivement en dissolution.

Des eaux ainsi épurées, conservées pendant plusieurs mois en flacon bouché sont restées tout à fait claires, n'ont pris aucune odeur, et n'ont pas donné la réaction des sulfures.

Voici la composition de deux échantillons d'eau, pris à l'usine, l'un le matin, l'autre le soir du 21 avril 1892 et, en regard, la composition de ces eaux épurées par la chaux et par le sulfate ferrique.

TABLEAU

Eau de l'Espierre du 21 avril 1892.

	ÉCHANTILLON pris à 8 h. 30 m. du matin.			ÉCHANTILLON pris à 3 heures du soir.		
	Eau brute.	Eau épurée avec 4 kilogr. de chaux éteinte par mètre cube.	Eau épurée avec 1 kilogr. de sulfate ferrique par mètre cube.	Eau brute.	Eau épurée avec 1ᵏᵍ,500 de chaux éteinte par mètre cube.	Eau épurée avec 0ᵏᵍ,405 de sulfate ferrique par mètre cube.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Résidu sec par litre.	5,75	3,70	2,10	3,20	1,65	1,06
— minéral.....	1,95	2,90	1,80	1,60	0,99	0,91
Matières grasses...	2,08	»	»	0,72	»	»
Matières organiques en solution évaluées en acide oxalique cristallisé, par litre.....	1,35	1,20	0,22	1,10	0,86	0,12
Alcalinité évaluée en CaO par litre	»	0,80	neutre	»	0,26	neutre
Poids du précipité sec obtenu par l'épuration, par litre.....	»	6,96	4,29	»	3,03	1,90

Le poids du résidu obtenu avec le sulfate ferrique est moins grand que dans le procédé à la chaux, bien qu'il soit moins dense et relativement plus volumineux à l'état humide.

L'évacuation des boues recueillies dans les bassins de dépôt peut se faire au moyen de pompes; elles sont séchées dans des bassins creusés dans le sol ou au moyen d'appareils mécaniques tels que les filtres-presses.

Après dessiccation, ces boues qui renferment des produits utilisables, peuvent être écoulées complètement, ce qui est indispensable pour permettre un fonctionnement régulier et continu.

Ces résidus renferment en effet des matières grasses et des matières azotées, qu'on peut séparer par un traitement convenable et écouler alors dans le commerce.

Voici la composition moyenne des boues d'épuration de l'eau de l'Espierre par le sulfate ferrique, après dessiccation sur le sol, obtenues à l'usine de Grimonpont.

Eau.....	20.90
Résidu minéral (sable, argile, peroxyde de fer).....	30.63
Matières grasses.....	30.00
Matières organiques azotées.....	18.47
	100.00

En traitant ce produit par le sulfure de carbone, on enlève la matière grasse qu'il renferme et il reste une poudrette azotée, à 3 0/0 d'azote environ, que nous pensons pouvoir écouler en agriculture.

Quant à la graisse ainsi obtenue, il est à remarquer que sa composition est assez différente de celle de la graisse extraite directement des eaux du lavage des laines; elle renferme en effet, outre la graisse de laine, les matières grasses des savons et les graisses ménagères qui l'améliorent sensiblement.

Cette graisse, épurée par une distillation dans la vapeur d'eau surchauffée, se fractionne en une série de produits qui pourront être utilisés en partie en stéarinerie, en partie en savonnerie, en partie comme huile de graissage, etc.

La quantité de sulfate ferrique à employer pour épurer l'eau de l'Espierre est très variable; cependant on n'a jamais dépassé 1 kilo par mètre cube avec des eaux fort chargées. Il en faut souvent beaucoup moins.

En résumé, avec le sulfate ferrique, il est possible d'épurer convenablement d'une façon continue de grands volumes d'eaux d'égouts; on peut en outre se débarrasser régulièrement des boues que fournit l'opération et obtenir dans leur traitement des produits susceptibles d'être mis en valeur, de façon à couvrir une partie et peut-être même la totalité des frais de l'opération.

N° 145. — Sur la condensation des aldéhydes de la série grasse avec l'acide cyanacétique; par M. FIQUET.

J'ai communiqué à la Société (1) une étude de l'action des aldéhydes de la série aromatique sur l'acide cyanacétique. J'ai indiqué que les aldéhydes réagissent sur cet acide pour donner des produits de condensation de la forme $R\text{-}CH{=}C{<}^{CAz}_{COOH}$, mais comme il arrive souvent que les corps de la série aromatique se prêtent à des réactions qui ne sont pas communes avec celles de la série grasse, j'ai résolu de vérifier que ces condensations dans cette série étaient analogues.

D'ailleurs on connaît déjà quelques réactions de ce genre. Claisen et Mathews ont montré que l'éther acétylacétique donne un produit de condensation avec l'aldéhyde éthylique

$$CH^3\text{-}CHO + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOC^3H^5 = H^2O + CH^3\text{-}CH{=}C{<}^{CO\text{-}CH^3}_{CH^2\text{-}COOC^2H^5}$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 7, p. 11-13.

Acide cyanocrotonique $CH^3\text{-}CH{=}C{<}^{CAz}_{COOH}$. — La combinaison de l'aldéhyde éthylique avec l'acide cyanacétique se fait vers 90-95°. On introduit dans un matras à parois résistantes de l'acide cyanacétique avec un excès d'aldéhyde ordinaire, on ferme à la lampe d'émailleur et on chauffe le matras au bain d'eau pendant 10 heures environ.

La réaction est la suivante :

$$CH^3\text{-}CHO + CH^2{<}^{CAz}_{COOH} = CH^3\text{-}CH{=}C{<}^{CAz}_{COOH} + H^2O.$$

Il se forme de l'eau et de l'acide éthylidène-cyanacétique. Cette réaction est très délicate, on réussit difficilement à faire cristalliser cet acide, il faut saisir exactement le moment où la réaction est terminée, car si on chauffe trop longtemps, ou à une température trop élevée, le produit de condensation se décompose en donnant des produits très complexes.

En effet, cet acide se décompose vers 95° en donnant de l'acide carbonique et du nitrile crotonique.

Il se produit en même temps de l'aldéhyde crotonique provenant de la polymérisation de deux molécules d'aldéhyde.

L'aldéhyde crotonique réagit aussi sur l'acide cyanacétique, pour donner un nouveau produit de condensation.

Lorsque la réaction est terminée, on distille au bain-marie l'excès d'aldéhyde qui n'a pas été attaquée, le résidu cristallise.

Le corps obtenu se présente sous formes d'aiguilles déliquescentes blanches et sans odeur, il fond à 92°.

Il est soluble dans l'alcool et le benzène, très soluble dans l'eau. Il forme avec les alcalis des sels bien cristallisés.

Combustion.

	1re analyse.	2e analyse.
	gr	gr
Matière desséchée dans le vide.....	0,2417	0,3280
H^2O.....	0,1101	0,1453
CO^2.....	0,4555	0,6431

Dosage d'azote.

Matière desséchée dans le vide.....	0gr,3175
Az.....	36cc
Température.....	25°
Pression atmosphérique.....	752mm

	Trouvé.	Théorie pour $C^9H^9AzO^2$.
C	53.66	54.05
H	4.91	4.51
Az	12.51	12.61
O (calculé par différence)	28.82	28.83
	100.00	100.00

J'ai pris le poids moléculaire de cette substance par la méthode de Raoult.

Matière desséchée dans le vide	2,0830
Acide acétique glacial	50
Point de congélation de l'acide acétique	15,66
Point de congélation de l'acide acétique après l'introduction de la substance	14,22
Abaissement moléculaire	1,44
Poids moléculaire $\frac{39 \times 2,0830 \times 100}{1,44 \times 50}$	112
Théorie	111

Action de la potasse en solution aqueuse sur l'acide cyanocrotonique. — Chauffé avec une solution de potasse, ce corps se conduit comme ceux de la série aromatique, il se détruit en même temps qu'il se dégage des vapeurs ammoniacales provenant de la saponification du groupe *nitrile*. La liqueur traitée par un acide et épuisée par l'éther abandonne à ce liquide un corps qui cristallise par évaporation et qui fond à 132°. Ce corps est l'acide malonique.

Action de l'acide azotique sur l'acide cyanocrotonique. — L'acide azotique réagit vivement sur l'acide cyanocrotonique, il le décompose avec production de vapeurs rutilantes d'hypoazotide, on chauffe pour terminer la réaction et on évapore au bain-marie. On obtient par refroidissement un corps cristallisé, fondant vers 100°. Ce corps se décompose par l'acide sulfurique avec production de gaz, et présente tous les caractères de l'acide oxalique.

Action de la chaleur sur l'acide cyanocrotonique. — Transformation en nitrile crotonique. — L'acide cyanocrotonique chauffé vers 100° se décompose en perdant de l'acide carbonique.

Le résidu liquide distille dans le vide, il contient le nitrile crotonique.

Comme il est difficile d'obtenir l'acide cyanocrotonique à l'état cristallisé, on peut se dispenser de cette opération et traiter directement, par la chaleur, le produit impur provenant de l'action de l'aldéhyde sur l'acide; on distille et on rectifie la portion passant entre 100 et 150°.

Cette portion est rectifiée de nouveau; on prend la partie distillant vers 120°, on la traite par l'eau pour enlever les traces d'aldéhyde crotonique qui pourraient rester.

Le resido est formé en grande partie de nitrile crotonique. Il en possède en effet tous les caractères.

Dissous dans l'alcool contenant de la potasse en solution, il se saponifie. La liqueur contient alors un mélange de carbonate de potasse et un excès de potasse; on traite par un courant d'acide carbonique qui précipite la potasse à l'état de carbonate insoluble dans l'alcool.

La liqueur alcoolique filtrée laisse cristalliser le crotonate de potasse. Celui-ci est distillé avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. L'acide crotonique est entraîné dans les premières portions; on épuise par l'éther; celui-ci, par évaporation, abandonne un corps cristallisé, fondant à 70°, qui est l'acide crotonique.

L'acétaldéhyde a la propriété de se combiner avec l'acide cyanacétique pour donner l'acide cyanocrotonique. Afin de généraliser cette propriété, j'ai entrepris d'étudier l'action du chloral sur cet acide. Le chloral chauffé directement avec l'acide cyanacétique au réfrigérant à reflux, n'a pas réagi sensiblement. En présence d'anhydride acétique, la réaction est trop vive, on obtient une matière incristallisable. Je me suis adressé alors à l'acide acétique glacial. On mélange l'acide cyanacétique avec un excès de chloral et de l'acide acétique et on chauffe au réfrigérant à reflux, pendant 48 heures environ; on évapore ensuite l'excès d'acide acétique au bain-marie. On obtient comme résidu une masse visqueuse qui cristallise très lentement et qui est formé d'acide trichlorocyanocrotonique. J'ai obtenu le même composé en chauffant le mélange de chloral et d'acide acétique pendant quelques heures à la température de 115-120°. Le contenu des tubes, en se refroidissant, se prend en masse cristalline formée surtout d'hydrate de chloral et d'une petite quantité d'acide trichlorocyanocrotonique.

La formation d'hydrate de chloral montre qu'il y a eu élimination d'eau dans la réaction.

Action de l'œnanthol sur l'acide cyanacétique (*acide hexylcyanacrylique*)

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CAz\\COOH\end{matrix}.$$

— L'œnanthol se combine avec l'acide cyanacétique pour donner l'acide hexylcyanacrylique. On chauffe au réfrigérant à reflux, un mélange à molécules égales d'œnanthol et d'acide cyanacrylique;

on ajoute de l'acide acétique glacial (environ 3 fois le poids d'œnanthol). On fait bouillir le mélange environ 60 heures. On concentre le produit de la réaction au bain-marie pour enlever l'acide acétique, on expose le résidu dans le vide où il cristallise. C'est un corps blanc se présentant sous forme de lamelles nacrées, très solubles dans l'alcool, fondant à 116-118°.

Combustion.

	gr
Matière	0,2630
CO^2	0,6360
H^2O	0,2035

Dosage d'azote.

Matière	0gr,1933
Az	13cc,1
Pression atmosphérique	757mm
Température	17°

	Trouvé.	Théorie pour $C^{16}H^{15}AzO^2$.
C	65.95	66.30
H	8.59	8.29
Az	7.84	7.73
O (calculé par différence)	17.62	17.68
	100.00	100.00

Action de l'acide cyanacétique sur l'acide glyoxylique. — L'acide glyoxylique réagit avec l'acide cyanacétique vers 180°; on observe un dégagement de vapeur d'eau. Par refroidissement, on obtient une masse solide composée d'une matière visqueuse et d'un corps cristallisé, fondant à 210°. Ce corps est le produit de condensation de l'acide glyoxylique avec l'acide cyanacétique.

Nous ne savons pas encore si ce corps est l'acide cyanofumarique ou l'acide cyanomalique, mais nous étudions cette réaction d'une façon plus complète, et nous espérons communiquer dans un nouveau mémoire, nos résultats à la Société chimique.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 146. — Le pouvoir rotatoire de la fibroïne; par M. Léo VIGNON.

Dans des communications précédentes j'ai montré que les éléments constitutifs de la soie du *Bombyx mori*, c'est-à-dire le *grès* et la *fibroïne* agissaient sur la lumière polarisée. Cette constatation a été faite en examinant les solutions de grès de soie dans une liqueur aqueuse de soude caustique à 3 0/0, et les solutions

de fibroïne dans l'acide chlorhydrique pur à 22° Bé. Les déviations trouvées ont été calculées pour les éléments grès et fibroïne supposés à l'état solide.

Mais on pouvait se demander si, sous la forme solide, le grès et la fibroïne devaient bien être considérés comme actifs, ou si tout au moins, par l'action des dissolvants employés, ils ne subissaient pas de décomposition. J'ai étudié ce côté de la question en ce qui concerne la fibroïne, qui forme la partie essentielle de la soie.

L'examen optique de la fibroïne telle qu'elle existe dans les glandes du ver à soie, c'est-à-dire sous la forme semi-fluide, n'est pas possible. La matière n'a ni la transparence, ni la fluidité nécessaires. Je me suis donc attaché à étudier les solutions chlorhydriques de fibroïne, optiquement actives. Ces solutions, récemment préparées, présentent les caractères suivants :

Si l'on sature peu à peu l'acide chlorhydrique par une solution titrée de soude, en suivant la saturation au moyen du papier de tournesol, on observe qu'au voisinage du point de neutralité il se forme un précipité blanc, semblable à la silice en gelée. Ce précipité, fraîchement préparé, est soluble dans un excès de soude.

L'examen polarimétrique de la liqueur permet de suivre les progrès de la précipitation, et montre qu'à l'origine elle n'est jamais complète : la liqueur filtrée agit sur la lumière polarisée.

Cependant, il arrive fréquement qu'au bout de vingt-quatre heures, la liqueur séparée du précipité s'est prise en gelée. En l'additionnant alors d'eau salée, en agitant et en filtrant, on obtient une solution qui ne dévie pas : la précipitation de la substance active a donc été complète.

Il est donc possible de retirer par neutralisation la matière active sous forme solide ; mais la précipitation est parfois incomplète, plus ou moins longue à réaliser, semblable à celle de la silice, de l'alumine, de l'oxyde d'étain, dans des conditions analogues.

Une autre méthode m'a permis de réaliser complètement et sûrement la précipitation de la matière active.

En additionnant de 100 centimètres cubes d'alcool éthylique à 95°, 20 centimètres cubes de solution chlorhydrique de fibroïne, on obtient immédiatement un précipité blanc, floconneux, semblable à la silice gélatineuse. En séparant le précipité par filtration on constate que la liqueur alcoolique n'exerce plus aucune action sur la lumière polarisée, et ne laisse par l'évaporation aucun résidu.

Le précipité est-il identique à la fibroïne initiale ?

Pour décider cette question le précipité a été lavé à l'alcool

pour éliminer l'acide en excès, puis séché à l'air. On a déterminé ensuite son *poids* à 115° (poids conditionné) ; on a constaté qu'il était 0ᵍ,735, le poids initial à la même température étant 0ᵍ,744.

La *densité*, mesurée par la méthode que j'ai décrite, est égale à 1.32, la densité de la soie décreusée initiale étant 1.33.

Le précipité, séché à l'air, se comporte vis-à-vis des *dissolvants* et des *réactifs* comme la fibroïne. Notamment il est insoluble dans la soude étendue froide, décomposable par la soude concentrée à chaud. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *pouvoir rotatoire* est le même dans la fibroïne et dans le précipité :

Deux flottes de soie décreusée, de même poids, ont été dissoutes séparément dans un même volume d'acide chlorhydrique à 22°. Une de ces solutions, conservée comme type, donnait une déviation

$$[\alpha]_j = -42°,1.$$

La deuxième solution a été précipitée par l'alcool ; le précipité essoré a été repris par l'acide chlorhydrique et a fourni une solution dont la déviation était :

$$[\alpha]_j = -43°,2.$$

La matière active précipitée par l'alcool des solutions chlorhydriques de fibroïne, enfin, *exerce sur les matières colorantes le même pouvoir absorbant* que la soie décreusée. J'ai constaté le fait en opérant comparativement sur les matières colorantes suivantes employées en solutions titrées : roccelline, bleu méthylène, fuchsine, carmin d'indigo, safranine.

En résumé, la matière que l'on isole par précipitation au moyen de l'alcool des solutions chlorhydriques de fibroïne récemment préparées, est indentique à la fibroïne elle-même.

Elle possède même *poids*, même *densité*, elle *agit de la même façon sur la lumière polarisée* et se comporte de même vis-à-vis des *réactifs* et des *matières colorantes*. Le pouvoir rotatoire que nous avons déterminé s'applique donc bien à la fibroïne, et non à des produits de décomposition de ce corps.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 147. — Sur une nouvelle préparation de l'acétylène ; par M. L. MAQUENNE.

Dans un précédent mémoire (1) j'ai fait remarquer que le carbure de baryum BaC^2 pourrait servir à la préparation de l'acé-

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 7, p. 371.

tylène s'il était possible de l'obtenir rapidement et en grande quantité : j'ai montré en effet qu'il suffit de traiter ce corps par l'eau froide pour en dégager immédiatement un volume considérable d'acétylène, assez pur pour qu'il soit inutile de le faire passer, comme dans la méthode de M. Berthelot, à l'état de combinaison cuivreuse.

En poursuivant l'étude des réactions du baryum, j'ai réussi à préparer le même carbure d'une façon assez simple pour fonder sur son emploi un mode d'obtention de l'acétylène qui me paraît supérieur à tous ceux que l'on a proposés jusqu'ici. La méthode consiste à réduire la baryte, ou mieux son carbonate, par le magnésium, en présence d'un léger excès de charbon : celui-ci se combine immédiatement au métal mis en liberté et le transforme en carbure, que l'on recueille mélangé seulement avec de la magnésie.

La baryte caustique ordinaire du commerce se prête mal à cette réaction, à cause des impuretés, hydrate et azotite de baryum, qu'elle contient toujours; l'action du magnésium donne alors naissance à un mélange complexe de carbure, d'hydrure, d'azoture et de cyanure métallique qui, dans l'eau, fournit de l'acétylène impur, renfermant de 30 à 35 0/0 d'hydrogène et une proportion notable de gaz ammoniac.

A part cet inconvénient, auquel il serait facile de remédier en recueillant le gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux, l'emploi de la baryte caustique peut conduire à d'assez bons rendements ; avec 30 gr. de baryte, chauffés au rouge pendant 10 minutes avec 20 gr. de charbon et 5gr,7 de magnésium en poudre, j'ai pu ainsi recueillir plus de 2 litres de gaz, représentant environ 1 400 centimètres cubes d'acétylène pur, soit 245 centimètres cubes par gramme de magnésium, à peu près le quart du volume théorique.

Il est vraisemblable que l'oxyde de baryum pur fournirait de cette manière un carbure riche et par suite une quantité plus considérable d'acétylène, exempt d'hydrogène et d'ammoniaque, mais on sait qu'il est à peu près impossible de l'obtenir ainsi en grand ; j'ai alors songé à remplacer l'oxyde de baryum par son carbonate qui exige, à la vérité, plus de magnésium pour se réduire, mais qu'il est facile d'avoir dans le commerce à l'état de pureté absolue.

L'action du magnésium sur les carbonates alcalino-terreux a déjà été étudiée par M. Winkler (1); cet auteur a reconnu qu'elle dé-

(1) *Berichte*, t. **23**, p. 2644. *Bull.* (3), t. **4**, p. 836.

termine une réduction totale, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur, et que le résidu dégage, au contact de l'eau ou des acides, un gaz qu'il suppose être de l'hydrogène.

Mes recherches antérieures tendant à faire admettre, encore ici, la production d'un carbure métallique, j'ai dû reprendre les expériences de M. Winkler; il m'a été alors facile de reconnaître que le gaz que l'on obtient de cette manière est un mélange d'hydrogène et d'acétylène, en volumes sensiblement égaux. L'équation de M. Winkler

$$BaCO^3 + 3Mg = 3MgO + Ba + C,$$

est donc inexacte et doit être remplacée par la suivante

$$2BaCO^3 + 6Mg = 6MgO + Ba + BaC^2.$$

Dès lors il était évident qu'en ajoutant un excès de charbon au mélange de magnésium et de carbonate de baryum on devait obtenir exclusivement le carbure cherché; c'est ce qui a lieu en effet et, sans entrer dans de plus longs détails sur les essais préliminaires que j'ai dû entreprendre pour fixer les proportions du mélange et les conditions de chauffe qui semblent les plus avantageuses, j'indiquerai immédiatement la marche à laquelle je me suis arrêté pour préparer, d'abord le carbure de baryum, puis l'acétylène.

I. *Préparation du carbure de baryum.* — On mélange intimement, au mortier, 100 grammes de carbonate de baryum, pur et sec, avec 40 grammes de magnésium en poudre et 15 grammes de charbon de cornue, finement pulvérisé et récemment calciné au rouge, dans un creuset de platine.

On introduit 40 grammes de ce mélange dans une bouteille en fer forgé, de trois quarts de litre environ, munie d'un tube, vissé sur son orifice, de 0^m, 30 de longueur; on chauffe dans un four Perrot, porté à l'avance au rouge vif, et, après 4 minutes en moyenne, la réaction se déclare, avec un bruit sourd et production d'une flamme jaune qui s'élance hors du tube; on ferme alors celui-ci, avec un simple bouchon de liège, on refroidit l'appareil aussi rapidement que possible, par des affusions d'eau, enfin on en extrait le contenu : c'est un mélange de magnésie et de carbure de baryum, avec un peu de charbon en excès et une trace de cyanure.

Ce corps, ainsi que je l'ai déjà dit antérieurement, est gris noirâtre et absolument amorphe; inattaquable jusque vers 100° par l'oxygène, le chlore ou le brome secs, les chlorures d'acides, les

anhydrides et même le perchlorure de phosphore, il est extrêmement sensible à l'action de l'eau, et en général des corps hydroxylés ; il se dégage alors de l'acétylène, en même temps que le baryum passe à l'état d'hydrate, d'alcoolate ou de sel.

Au rouge il brûle avec incandescence dans l'air, le chlore, la vapeur de soufre, ou l'acide chlorhydrique, sans donner de réaction intéressante.

II. *Préparation de l'acétylène.* — On décompose le produit précédent par l'eau, versée goutte à goutte à l'aide d'une burette à robinet, l'opération s'effectue dans un très petit flacon à deux tubulures ou mieux dans un col droit, muni d'un bouchon à deux trous.

Le dégagement du gaz est fort régulier, et rien n'est plus facile, en réglant d'une manière convenable l'arrivée de l'eau, que de produire ainsi, sans gazomètre, un courant continu d'acétylène, qui peut être prolongé pendant des heures.

Le gaz dégagé renferme de 97 à 97,5 0/0 d'acétylène réel, sans mélange, en proportion sensible, d'aucun autre hydrocarbure ; le reste est de l'hydrogène, dont la présence, en aussi faible quantité, ne saurait nuire aux principales applications de l'acétylène.

Le rendement est de 52 à 54 centimètres cubes par gramme de carbure de baryum brut, soit 185 centimètres cubes par gramme de magnésium, ce qui correspond à 60 0/0 du volume théorique, calculé d'après l'équation

$$BaCO^3 + 3Mg + C = 3MgO + BaC^2.$$

Cette nouvelle méthode, remarquablement rapide, puisque, dans l'espace d'une heure, en partant de produits commerciaux, elle fournit au moins 5 litres d'acétylène, permet de reproduire avec la plus grande facilité les réactions fondamentales de ce gaz, et notamment la mémorable synthèse du benzène, découverte en 1866 par M. Berthelot. Il suffit de faire passer un courant continu d'acétylène dans un long tube de verre, maintenu sur une grille à analyse au voisinage du rouge, et muni à son extrémité libre d'un petit réfrigérant, pour voir se condenser, goutte à goutte, du benzène à peine jaunâtre et immédiatement transformable, sans précaution spéciale, en nitrobenzène et en aniline.

Sous cette forme, la polymérisation de l'acétylène constitue une remarquable expérience de cours.

Je ferai remarquer, en terminant, que le carbonate de baryum est le seul des composés alcalino-terreux qui se transforme à peu *près intégr*alement en carbure sous l'action du magnésium ; les

autres, et surtout le carbonate de calcium, ne sont qu'incomplètement attaqués et donnent alors, quand on les traite par l'eau, un mélange d'hydrogène et d'acétylène peu riche.

N° 148. — Sur la préparation de l'éthylène periodé (tétra-iodéthène); par M. L. MAQUENNE.

Dans une communication récente (1), M. Moissan à fait connaître un nouveau mode de préparation de l'éthylène periodé, qui lui a permis d'obtenir ce corps en quantité suffisante pour déterminer ses principales réactions.

La méthode de M. Moissan consiste, comme on le sait, à décomposer le tétra-iodure de carbone, en solution sulfocarbonique, par un métal tel que le sodium, le mercure ou l'argent, qui lui enlèvent la moitié de son iode; elle exige donc la préparation préalable du tétra-iodure de carbone, qui est assez pénible.

J'ai réussi à obtenir plus aisément le même corps, en soumettant l'acétylène à l'action de l'iode, en solution alcaline; il suffit d'ajouter à une dissolution aqueuse d'acétylène, d'abord un excès de potasse, puis de l'iode, par petites portions à la fois, pour voir se précipiter rapidement des flocons cristallins qui ne sont autres que l'iodure cherché C^2I^4; la réaction est évidemment due à l'influence oxydante et iodurante à la fois qu'exercent l'hypo-iodite et l'iodate de potassium, comme dans la préparation de l'iodoforme ou celle des iodures aromatiques.

Par suite, il devait suffire de traiter le carbure de baryum par l'eau, en présence d'iode, pour arriver au même résultat : c'est en effet ce que l'expérience a établi, et, après quelques essais préliminaires, je me suis arrêté à la marche suivante :

Dans une fiole à fond plat de 250 centimètres cubes de capacité, on met d'abord 30 grammes de carbure de baryum brut, puis autant d'iode et 75 à 100 centimètres cubes de benzène pur; on ajoute alors de l'eau, goutte à goutte et très lentement, de manière à ne produire qu'une très légère effervescence et une faible élévation de température; il est bon d'agiter fréquemment, pour mieux disséminer l'iode dans toutes les parties du mélange. L'opération est terminée quand une nouvelle addition d'eau ne produit plus d'effet; à ce moment, la magnésie et l'iodure de baryum forment une masse pâteuse au-dessous de la couche de benzène, qui ne présente plus qu'une teinte jaune-orangée.

On décante alors celle-ci, on épuise le résidu par le benzène

(1) *Comptes rendus*, t. **115**, p. 152.

bouillant et on concentre toutes les liqueurs réunies, par distillation, jusqu'à un petit volume; on évapore finalement à sec, sur le bain-marie, dans une capsule de porcelaine. L'iodure de carbone restant est lavé par de petites quantités d'alcool et enfin recristallisé dans le benzène chaud.

On obtient ainsi environ 6 grammes de produit pur, soit 20 0/0 du poids de carbure de baryum employé, ou 70 0/0 du poids de magnésium nécessaire à la préparation de ce carbure.

Ce corps a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone	4.62	4.51
Iode (1)	95.28	95.49

On s'est assuré qu'il ne renferme pas d'hydrogène en le chauffant dans le vide avec de l'argent en poudre, qui n'a donné lieu à aucun dégagement de gaz.

L'éthylène periodé pur fond à 192° (corrigé); il a été reconnu, par comparaison directe, identique au proto-iodure de carbone de M. Moissan.

Il est vraisemblablement aussi identique au corps que MM. Homolka et Stolz ont obtenu en traitant l'acétylure de cuivre ou la combinaison cuivreuse du propargylate (acétylène-carbonate) de potassium par l'iodure de potassium iodé (2) : le point de fusion 165° que donnent ces auteurs a sans doute été observé sur un produit impur, mélangé encore à quelques matières huileuses qui accompagnent toujours l'éthylène periodé à l'état brut.

N° 149. — Action de l'ammoniaque et des amines de la série grasse sur l'acétylacétone (pentanedione 2 4) ; par MM. A. et C. COMBES.

Dans plusieurs communications verbales faites à la Société chimique, et dans des notes publiées dans divers recueils, nous avons donné quelques-uns des résultats obtenus par nous, au cours de nos recherches sur l'action des amines sur les dicétones. Nous avons depuis continué nos expériences et réalisé un certain nombre de réactions, qui isolément ne présentaient pas à notre avis un intérêt suffisant pour être publiées, mais qui nous paraissent maintenant assez nombreuses pour être réunies. Nous aurions désiré continuer encore à amasser des matériaux, seulement, un

(1) Dosé par calcination avec un excès de chaux potassée pure et par ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse.

(2) *Berichte*, t. 18, p. 2282.

des résultats obtenus par nous et que nous n'avions pas publié, l'a été récemment à l'étranger : c'est ce qui nous décide à donner les faits que nous avons observés.

Action de l'ammoniaque sur la pentanedione (2.4). — L'un de nous a indiqué (1) que si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de la pentanedione (2.4) bien refroidie, diluée ou non dans l'éther, il se forme, avec un énorme dégagement de chaleur, un produit d'addition solide blanc, instable, répondant à la formule :

$$C^6H^8O^2 + AzH^3.$$

Ce composé, abandonné à lui-même en vase fermé ou simplement soumis à la température du bain-marie, en présence d'un excès de gaz ammoniac, se dédouble en eau et en une substance nouvelle fusible à 43° et distillant sans décomposition, à une température de 209° environ sous la pression ordinaire.

Le dédoublement s'effectue d'après l'équation suivante :

$$C^5H^8O^2 + AzH^3 = H^2O + C^5H^9AzO.$$

En effet, l'analyse a donné les résultats suivants :

	Théorie.	Trouvé.
C.....	60.60	60.61
H.....	9.09	9.19

Pour obtenir facilement une quantité notable de cette substance, on fait passer un courant rapide de gaz ammoniac dans de l'acétylacétone, et quand la masse s'est solidifiée, on chauffe au bain-marie pour la liquéfier, en continuant à faire passer le courant gazeux jusqu'à refus. Cela fait, on distille, en séparant les portions bouillant au-dessous de 205°; tout ce qui passe de 205 à 210, se solidifie par refroidissement en magnifiques cristaux; les portions inférieures, évaporées dans le vide sur la chaux vive, se solidifient à leur tour. Les cristaux doivent être conservés dans des flacons bien bouchés, ils sont en effet déliquescents. La constitution de ce corps peut être représentée par les deux formules

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{AzH}{\|}}{C}\text{-}CH^3 \quad \text{ou} \quad CH^3\text{-}CO\text{-}CH=\underset{\underset{AzH^2}{|}}{C}\text{-}CH^3 .$$

Nous adopterons la seconde pour des raisons que nous allons donner et cette substance que nous avions appelée *acétylacétonamine* devient l'amino-2-pentènone 2.4.

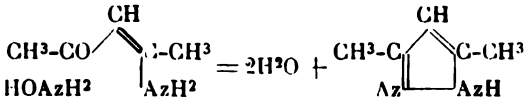
(1) *Bull.* (2), t. **49**, p. 577.

Très soluble dans l'eau, cette substance est à froid stable en solution et parfaitement neutre aux réactifs colorés, mais si on chauffe la solution aqueuse, il y a hydratation, l'acétylacétone et l'ammoniaque sont régénérés en partie.

Les acides en solution étendue, provoquent immédiatement cette hydratation, et régénèrent l'acétylacétone; il en est tout autrement si l'on opère en l'absence de l'eau : une solution éthérée d'acétylacétonamine (amino-2-pentènone 2.4), soumise à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec, donne un précipité blanc du chlorhydrate $(C^5H^9AzO)HCl$; mais ce composé est très instable et dans l'air sec perd de l'acide chlorhydrique. On voit donc que l'acétylacétonamine ne manifeste que des propriétés faiblement basiques; elle a au contraire une réaction acide très nette, comme l'acétylacétone dont elle dérive; en effet, si on traite une solution alcoolique d'acétylacétonamine par une solution alcoolique d'acétate de cuivre, on obtient un très beau sel de cuivre parfaitement cristallisé, et répondant à la formule :

$$(C^5H^8AzO)^2Cu.$$

Ce fait peut s'expliquer quelle que soit celle des deux formules données plus haut pour l'acétylacétonamine que l'on admette. Nous avons cherché à mettre en évidence la fonction cétonique qui doit persister dans ce composé, dans l'espérance que l'action de l'hydroxylamine nous conduirait au diméthylpyrazol, comme l'indique l'équation suivante :

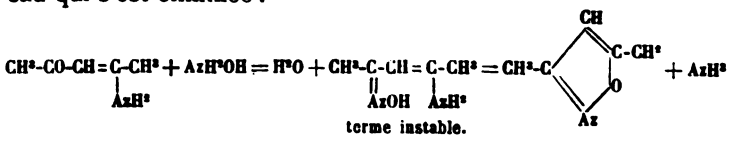


Dans ce but, l'acétylacétonamine, dissoute dans de l'alcool absolu, a été mélangée à la quantité correspondante de chlorhydrate d'hydroxylamine sec et d'acétate de potassium fondu, et chauffée au réfrigérant ascendant pendant quelques heures :

Dès les premiers instants, il s'est dégagé de l'ammoniaque; l'opération terminée, on a séparé le chlorure de potassium formé, et distillé; on a recueilli un liquide possédant l'odeur particulière du diméthyloxazol, et il est resté un résidu solide.

La portion liquide, soumise à la rectification, a été reconnue identique au diméthyloxazol, qui se forme quand on traite directement l'acétylacétone par l'hydroxylamine. La réaction ne s'est donc pas

produite dans le sens espéré, et c'est de l'ammoniaque et non de l'eau qui s'est éliminée :

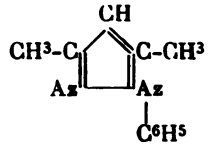


Le résidu solide, recristallisé dans l'éther, fond à 149-150°, ce qui est le point de fusion de la dioxime de l'acétylacétone; du reste, le dosage d'azote effectué sur cet échantillon a confirmé l'identité de ces deux substances :

Matière	0gr,3093
Azote à 15°	57cc,7
Pression barométrique réduite	752mm,7

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{10}Az^2O^2$.
Soit Az 0/0	21.56	21.53

De même, lorsqu'on traite par la phénylhydrazine, on n'obtient que de l'ammoniaque et le diméthylphénylpyrazol :



qui se forme par l'action directe de l'acétylacétone sur la phénylhydrazine.

Action des amines grasses sur la pentanedione 2.4. — Pour établir la constitution du corps que nous venons de décrire et celle des homologues qu'on peut obtenir avec d'autres dicétones, nous avons étudié d'abord l'action de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triméthylamine sur l'acétylacétone.

Ethylamine. — Un courant gazeux d'éthylamine dirigé, dans de l'acétylacétone, y produit absolument les mêmes phénomènes que le gaz ammoniac; il se forme d'abord un produit d'addition solide, puis, si l'on chauffe, il y a déshydratation, et on obtient un liquide bouillant de 210 à 215°, d'une odeur tout à fait semblable à celle de l'acétylacétonamine.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière	0,1194
CO^2	0,2895
H^2O	0,1123

Soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^7OAzHC^2H^5$.
C.....	66.04	66.14
H.....	10.44	10.24

ce qui montre que l'action de l'éthylamine est tout à fait semblable à celle de l'ammoniaque; les propriétés chimiques de cette combinaison sont tout à fait analogues à celles de l'acétylacétonamine et, en particulier, les acides minéraux la dédoublent très facilement en ses composants.

Il est évident que jusqu'ici rien ne permet de savoir comment se fait l'élimination d'eau, et de décider entre les deux formules :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3\text{-}CO\text{-}CH{=}C\text{-}CH^3$$
$$\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad AzC^2H^5 \qquad\qquad\qquad\quad AzHC^2H^5 .$$

c'est pourquoi nous avons fait réagir sur l'acétylacétone la diéthylamine.

Action de la diéthylamine. — La diéthylamine et l'acétylacétone se mélangent avec échauffement, mais il n'y a pas solidification du mélange; on chauffe pendant deux à trois heures en tube scellé au bain-marie; à l'ouverture du tube on constate que l'odeur d'éthylamine a complètement disparu; on rectifie alors dans le vide; il passe de l'eau et puis un liquide bouillant à 155-156°, sous 24 millimètres de pression, qui distille sans altération aucune dans le vide, mais qu'on ne peut rectifier à la pression ordinaire.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

Matière.....	0gr,1922
Azote recueilli à 12°.....	14cc,8
Pression barométrique réduite à 0°.....	753mm

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^7OAz(C^2H^5)^2$.
Soit Az 0/0.....	9.05	9.03

ici, il ne peut y avoir aucun doute que la constitution ne soit exprimée par la formule :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH{=}C\text{-}CH^3$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad Az(C^2H^5)^2$$

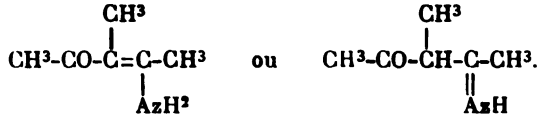
d'une diméthylamino 2-penténone 2.4.

On peut encore se demander cependant, si une amine tertiaire, ne contenant par conséquent plus d'hydrogène lié à l'azote, ne serait pas capable de réagir sur l'acétylacétone et, par suite, si les

produits de l'action des amines sur cette dicétone n'auraient pas une constitution toute différente de celle admise plus haut.

Nous avons constaté que la triméthylamine, chauffée en tubes scellés avec l'acétylacétone pendant plusieurs heures à 120°, ne réagit aucunement. Il faut donc pour que les amines réagissent qu'elles soient primaires ou secondaires.

Il ne résulte pas de ce qui précède que, dans l'action de l'ammoniaque ou des amines primaires sur l'acétylacétone, les deux atomes d'hydrogène éliminés sous forme d'eau ne soient pas tous les deux empruntés à l'amine. Pour achever d'établir qu'il n'en est pas ainsi, nous avons d'abord étudié l'action de l'ammoniaque sur la méthylacétylacétone (méthyl-3-pentanedione 2.4) ; la réaction est très vive et se passe absolument de la même manière qu'avec l'acétylacétone ; le produit obtenu fond à 105° : il a pour formule :



Son existence montre que, tant qu'il existe encore un atome d'hydrogène mobile et remplaçable par un métal, l'ammoniaque, comme les amines primaires, du reste, réagit avec énergie ; il n'en est plus de même si on vient à faire disparaître ce second atome d'hydrogène.

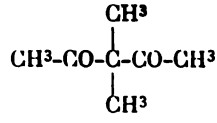
Nous avons, dans le but de vérifier ce fait, préparé la diméthylacétylacétone (diméthyl-3.3-pentanedione 2.4) ; cette substance n'ayant pas encore été décrite, nous allons donner quelques détails sur sa préparation.

La méthylacétylacétone, préparée comme l'un de nous l'a indiqué autrefois, est traitée par la quantité théorique d'éthylate de sodium en solution dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu ; il se précipite un composé sodé cristallisé, qu'on lave à l'éther et qu'on sèche : c'est ce dérivé sodé de la méthylacétylacétone qu'on traite en matras scellé par l'iodure de méthyle. On maintient le mélange à 120-130° jusqu'à ce que tout le dérivé sodé soit transformé en iodure de sodium ; on sépare ce sel et on rectifie pour séparer l'iodure de méthyle. Le produit ainsi obtenu n'est pas pur et est constitué par un mélange de mono- et de diméthylacétylacétone, qu'on ne peut séparer par la distillation. On arrive facilement à éliminer la monométhylacétylacétone en traitant le mélange par un excès d'acétate de cuivre : on obtient le dérivé cuprique de

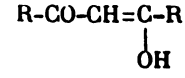
cette dicétone, tandis que la diméthylacétylacétone, qui ne peut en donner, reste inaltérée.

Ainsi préparée, la diméthylacétylacétone est un liquide incolore, bouillant à 175-177° sous la pression ordinaire, peu soluble dans l'eau.

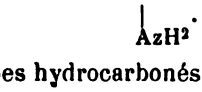
Si l'on traite cette nouvelle dicétone par un courant prolongé de gaz ammoniac, on ne constate aucune action, et on retire la diméthylacétylacétone inaltérée, bouillant à la même température qu'avant l'action du gaz ammoniac. On doit donc en conclure, la constitution de la diméthylacétylacétone n'étant pas douteuse et bien certainement exprimée par la formule



que, pour que l'ammoniaque réagisse sur une dicétone β, il est nécessaire que cette dernière renferme au moins un atome d'hydrogène mobile, remplaçable par un métal; c'est-à-dire que la forme tautomère de ces dicétones

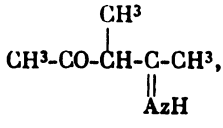


soit possible; il en résulte évidemment que les produits obtenus par l'action de l'ammoniaque ou des amines sur ces dicétones ont bien la formule générale adoptée plus haut par nous :



L'influence des groupes hydrocarbonés liés à l'azote d'une part, dans les amines primaires et secondaires, et substitués à l'un des hydrogènes du groupement CH^3 de l'acétylacétone est probablement le facteur principal dans ces réactions ; et les expériences suivantes montrent que leur présence peut en modifier le sens.

Nous avons remarqué que le produit de la réaction de l'ammoniaque sur la méthyl-3-pentanedione 2.4 est capable, quand on le traite par l'acétate de cuivre, de donner un dérivé métallique, comme la pentanedione 2.4 elle-même; ce qui s'accorde mieux avec la forme :



qu'avec l'autre.

La mobilité de l'atome d'hydrogène restant paraît donc, vis-à-vis des amines, considérablement diminuée : ce qui le montre bien, c'est que si l'on fait agir sur la méthylpentanedione la diéthylamine, on n'observe, même à 150° en tubes scellés, aucune action. Nous sommes donc amenés à conclure qu'un seul des deux atomes d'hydrogène du groupement CH^2 peut s'éliminer sous forme d'eau dans la réaction des amines; conclusion qui est d'accord avec ce fait que jamais les deux carbonyles de la dicétone ne sont attaqués simultanément.

Tant que cet atome d'hydrogène plus mobile persiste, les composés obtenus ont la forme

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH{=}C(AzR^2)\text{-}CH^3,$$

mais s'il vient à disparaître, c'est la forme

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH(R)\text{-}C(AzH){=}CH^3,$$

qui se produit.

Enfin, si l'amine secondaire que l'on emploie est une amine secondaire renfermant un groupe aromatique qui jouit de propriétés électro-négatives, on n'observe plus de réaction, que le chaînon CH^2 soit resté inattaqué ou qu'il soit modifié : la méthylaniline en effet, chauffée à 150° pendant plusieurs heures avec l'acétylacétone, ne donne lieu à aucune action, alors que l'aniline réagit vivement à la température du bain-marie. Dans le cas d'une amine aromatique les deux atomes d'hydrogène sont donc empruntés à la molécule de l'amine et non à celle de la dicétone.

Action de l'iodure de méthyle sur l'acétylacétonamine (*amino-2-pentènone-2.3*). — L'acétylacétonamine a été mélangée à un excès d'iodure de méthyle, et le mélange a été chauffé en matras scellé au bain-marie pendant quelques heures. Il se précipite une substance solide cristallisée, que surnage une couche liquide. On sépare par filtration la substance solide, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ; on obtient ainsi des cubes magnifiques, qu'on reconnaît facilement pour être de l'iodure d'ammonium ; l'analyse a donné en effet :

Matière employée	$0^{gr},3047$
Azote à 23°,6	$26^{cc},2$
Pression barométrique	$749^{mm},5$
Soit Az 0/0	9.48

l'iodure d'ammonium en contient 9,65.

On s'est assuré par une combustion que la substance ne renfermait pas de carbone.

La couche liquide a été soumise à la distillation et après l'excès d'iodure de méthyle, on obtient une assez grande quantité de liquide bouillant à la température de 166° après plusieurs rectifications.

On a fait l'analyse de cette substance et constaté qu'elle ne renferme pas d'azote; la combustion a donné les résultats suivants :

	gr
Matière	0,1668
Eau	0,1374
Acide carbonique	0,3265

Soit en centièmes

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^{10}O^2$.
C	63.18	63.14
H	9.19	8.77

La propriété que possède ce liquide de donner un sel de cuivre bien cristallisé, jointe à son analyse et à sa température d'ébullition permet de la caractériser comme de la méthylacétylacétone (méthyl-3-pentanedione 2.4).

Après distillation de la méthylacétylacétone, il reste un abondant résidu, indistillable, formé par un mélange complexe d'iodométhylates de bases qui présentent des caractères de bases hydropyridiques; cependant nous n'avons pu encore arriver à une séparation suffisante, pour les caractériser exactement; nous avons seulement obtenu des chloroplatinates et des chloraurates, que leur instabilité n'a pas permis de séparer et d'analyser. Nous nous proposons de revenir plus tard sur ce sujet, nous bornant pour le moment à signaler la curieuse production de la méthylacétylacétone; qui pourrait peut-être s'expliquer, en supposant qu'il y ait d'abord addition de l'iodure de méthyle à l'aminopentènone, de la manière suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH{=}HC\text{-}CH^3 + ICH^3 = CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle I}{\overset{\displaystyle CH^3}{CH}}\text{-}C\text{-}CH^3,$$
$$\qquad\qquad\qquad

donnerait naissance à la fois à l'iodure d'ammoninm et à la méthyl-acétylacétone :

$$CH^3-CO-\underset{\displaystyle AzH^2}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}-\overset{\displaystyle I}{\overset{|}{C}}-CH^3 + H^2O = CH^3-CO-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{CH}}-CO-CH^3 + AzH^4I.$$

Action de la chaleur sur l'acétylacétonamine. — L'action de la chaleur, sur l'acétylacétonamine, n'est pas sans analogie avec celle de l'iodure de méthyle. Nous avons vu plus haut que l'acétylacétonamine distille sans décomposition ; mais si on la maintient, à une température voisine de son point d'ébullition, vers 220°, en tubes scellés pendant quinze à dix-huit heures, la masse noircit et il se forme deux couches liquides : la couche inférieure, presque incolore, est formée d'eau et d'ammoniaque en dissolution. La couche supérieure est insoluble dans l'eau froide, mais, reprise par l'eau bouillante, elle lui cède une substance cristalline, qui se dépose par refroidissement. Après plusieurs cristallisations, on isole une substance dont le point de fusion s'est élevé jusqu'à 85°. L'analyse lui assigne la formule $C^{15}H^{18}Az^2$; on a en effet trouvé :

Matière employée	$0^{gr},1768$
H^2O	0,1310
CO^2	0,5117
Matière employée	$0^{gr},2075$
Azote à 13°	$21^{cc},2$
Pression barométrique à 16°	752^{mm}

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie
C	78.93	79.64
H	8.22	7.96
Az	11.91	12.22

99·8

Saturée par l'acide chlorhydrique et traitée par le chlorure de platine, la solution aqueuse de cette nouvelle base abandonne un chloroplatinate bien cristallisé, dans lequel on a dosé le platine :

Matière employée	$0^{gr},0920$
Pt	0,0282

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{15}H^{18}Az^2)PtCl^6$.
Soit Pt 0/0	30.60	30.65

plusieurs dosages effectués sur diverses préparations ont donné le même résultat.

La formation de cette base correspond donc à l'équation :

$$3(C^5H^9AzO) = C^{15}H^{18}Az^2 + 3H^2O + AzH^3.$$

La petite quantité de matière pure dont nous disposions ne nous a pas permis pour le moment d'entreprendre une étude plus approfondie de cette base, et de fixer sa constitution. Il se produit en même temps d'autres bases renfermant encore de l'oxygène, et qui sont probablement les termes intermédiaires, entre l'acétylacétonamine et la base non oxygénée.

Toutes ces bases sont facilement entraînables par la vapeur d'eau ; les eaux-mères des divers épuisements, réunies et distillées dans le vide à 35-40°, contiennent encore des substances basiques; saturées par l'acide chlorhydrique et évaporées, elles donnent des chlorhydrates déliquescents, qui, traités par le chlorure de platine, nous ont fourni, outre le chloroplatinate analysé et décrit plus haut, au moins deux autres chloroplatinates parfaitement cristallisés mais que nous n'avons pu encore obtenir en quantités suffisantes pour tenter la régénération et l'étude des bases qu'ils contiennent.

N° 150. — Sur l'action des diamines sur l'acétylacétone (pentanedione 2.4) ; par MM. A. et C. COMBES.

Dans le mémoire précédent, nous n'avons envisagé que des monoamines; il était intéressant de savoir comment se comporteraient les deux groupements cétoniques de la pentanedione, lorsqu'on ferait agir sur elle des composés renfermant deux groupements AzH^2 capables de réagir sur eux. L'un de nous (1) a déjà donné quelques résultats sur ce sujet; nous les rapporterons dans ce mémoire, en y ajoutant nos observations nouvelles; nous avons expérimenté dans la série grasse, sur l'éthylène-diamine, la guanidine et l'urée; dans la série aromatique sur la diamino-méthylbenzène (1.2.4), la métaphénylène-diamine, la benzidine.

Action de l'éthylène-diamine. — L'éthylène-diamine (diamino-1.2-éthane) réagit très énergiquement sur l'acétylacétone, mais non pas molécule à molécule ; car si on mélange ces deux substances en quantités équivalentes, la moitié de l'éthylène-diamine reste inaltérée, et on obtient une nouvelle réaction en ajoutant une seconde molécule d'acétylacétone. Le mélange s'échauffe fortement, puis se prend en masse après refroidissement; les cristaux, essorés et purifiés par une cristallisation dans l'alcool, fondent

(1) *Comptes rendus*, 17 juin 1889.

à 111°,5 (corrigé) ; ils ne distillent pas à la pression ordinaire, mais dans le vide à 245°. La substance obtenue est insoluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid, soluble dans l'eau.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière	$0^{gr},2580$
H^2O	0,2070
CO^2	0,5916
Matière	$0^{gr},2416$
Azote recueilli à 20°	$26^{cc},6$
Pression barométrique réduite à 0°	760^{mm}

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{12}H^{20}Az^2O^2$.
C	63.97	64.28
H	9.09	8.92
Az	12.59	12.50

Ce qui montre que la réaction s'est effectuée comme l'indique l'équation :

$$(C^5H^8O^2)^2 + C^2H^4(AzH^2)^2 = 2H^2O + C^{12}H^{20}Az^2O^2.$$

Cette nouvelle substance jouit encore des propriétés acides de l'acétylacétone ; car si on traite sa solution aqueuse par un excès d'acétate de cuivre, on obtient un composé cuivrique d'un violet magnifique. Ce sel se présente sous la forme de petites tables rectangulaires extrêmement minces ; il fond à 137°.

Son analyse donne les résultats suivants :

Matière	$0^{gr},6020$
CuO	0,1660

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{12}H^{18}Az^2O^2)Cu$.
Soit Cu 0/0	22.02	22.28

On voit donc que cette matière fonctionne comme un acide bibasique, ce qui s'explique assez facilement ; si l'on remarque que l'éthylène-diamine ayant simplement réuni, avec élimination d'eau, deux molécules d'acétylacétone, on se trouve en présence d'un double groupement $\left(\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\text{-}C- \\ \| \\ Az\end{matrix}\right)$ qui fonctionne comme acide ;

la formation du sel de cuivre permet d'admettre pour la combinaison obtenue la formule

Nous n'avons pu par aucun procédé faire réagir une seule molécule d'éthylène-diamine sur les deux carbonyles, c'est-à-dire former une chaîne fermée à six atomes de carbone et deux d'azote; nous n'avons pu, non plus sur les carbonyles restants dans la molécule, faire réagir l'éthylène-diamine ni aucune amine; résultat conforme à ce que nous avons déjà observé dans l'action des monoamines sur l'acétylacétone.

La combinaison d'éthylène-diamine et d'acétylacétone, quoique présentant des propriétés nettement acides, peut se comporter comme base en l'absence de l'eau; en solution dans l'alcool absolu, par exemple, on obtient avec l'acide chlorhydrique sec un chlorhydrate fusible au delà de 280° et ayant pour formule $(C^{12}H^{20}Az^2O^2)(HCl)^2$; en présence de l'eau, il y a régénération de l'acétylacétone et de l'éthylène-diamine.

Action de l'urée sur la pentanedione 2.4. — La combinaison que l'urée donne avec l'acétylacétone, réalisée depuis longtemps par nous, mais que nous n'avions pas publiée, a été décrite tout dernièrement par M. Evans (*Journal fur praktische Chemie*, t. 46, p. 352); ce chimiste a donc la priorité sur nous, et nous nous contenterons de donner notre procédé de préparation beaucoup plus simple et plus rapide que le sien et quelques données.

L'acétylacétone, traitée molécule à molécule par l'urée, réagit très facilement à la température du bain-marie; et on ne tarde pas à voir l'urée, d'abord dissoute, se précipiter sous une autre forme; mais on voit aussi que la moitié de l'acétylacétone est restée intacte; on doit donc employer 1 molécule d'acétylacétone pour deux d'urée, et chauffer au bain-marie pendant une heure ou deux.

La masse solide obtenue est purifiée par cristallisation dans l'alcool, où la combinaison est facilement soluble à chaud, et peu à froid.

On obtient de jolis cristaux transparents présentant deux axes optiques très rapprochés, ce qui les distingue immédiatement de ceux de l'urée qui sont uniaxes; ils fondent à 200°, mais avec décomposition; il se dégage de l'ammoniaque.

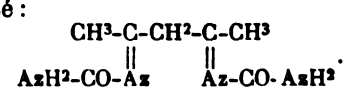
L'analyse donne les résultats suivants :

Matière employée	$0^{gr},3003$
H^2O	0,1841
CO^2	0,5037
Matière	$0^{gr},2431$
Azote recueilli à 17°	$61^{cc},5$
Pression barométrique réduite à 0°	$760^{mm},2$

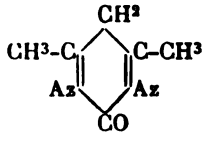
soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^{10}Az^4O^2$.
C	45.74	45.68
H	6.82	6.52
Az	30.79	30.43

Résultats qui montrent que dans ce cas, les deux carbonyles de de l'acétylacétone ont réagi sur deux molécules d'urée, pour donner le composé :



Là encore, la fermeture de la chaîne ne s'est pas faite, bien que l'on pût théoriquement attendre la formation d'une oxypyrimidine



La formation de ce composé est, du reste, possible comme l'a vu M. Evans; elle a lieu quand on traite le produit de la réaction de l'acétylacétone sur l'urée par l'acide sulfurique concentré, ou l'acide chlorhydrique.

Action de la guanidine sur la pentanedione 2.4. — Nous avons enfin essayé de faire agir sur l'acétylacétone le carbonate de guanidine, pensant que la réaction pourrait se passer autrement que dans les deux exemples précédents. L'acétylacétone a été traitée molécule à molécule, par le carbonate de guanidine; déjà, à la température ordinaire, on voit se dégager de l'acide carbonique, et si l'on chauffe légèrement au bain-marie, la réaction devient très vive et difficile à modérer; après refroidissement, on obtient une masse cristalline que l'on essore et qu'on fait recristalliser dans l'eau; la substance obtenue est, en effet, très soluble à chaud et à peu près insoluble à froid.

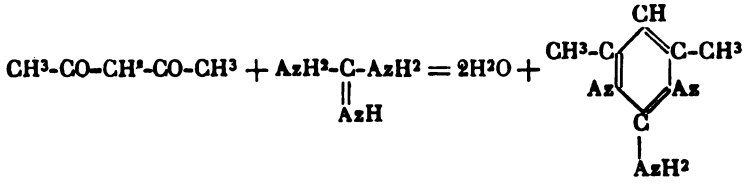
Séchée à l'étuve à 110°, cette combinaison fond à 153°; son analyse donne les résultats suivants :

Matière employée.....	0gr,1754
Azote recueilli à 20°.....	52cc,2
Pression barométrique réduite à 0°.....	761mm,6

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8Az^2$.
Az 0/0.....	34.12	34.14

Donc ici, la réaction s'est passée comme l'indique l'équation suivante :



et la substance qui s'est produite est une amino-2.-diméthyl-4.6-pyrimidine ou γ-diazine.

La solution de cette base dans l'eau donne lieu à un phénomène assez intéressant : si on fait une dissolution concentrée à chaud, on obtient par refroidissement une masse presque solide, formée d'aiguilles soyeuses enchevêtrées les unes dans les autres, et qui sont de l'aminodiméthylpyrimidine anhydre ; mais si on abandonne à froid ces cristaux en présence de la solution saturée, on voit peu à peu les longues aiguilles se transformer en cristaux volumineux et tout à fait transparents : ces cristaux sont formés par un hydrate, qui n'existe qu'en présence d'un excès d'eau, et à une température inférieure à 40°.

En effet, les cristaux séparés s'effleurissent rapidement à l'air ; et instantanément si on les chauffe dans l'eau, même; il suffit de projeter un cristal tout à fait transparent, dans de l'eau chauffée au-dessus de 40°, pour le voir devenir instantanément opaque. Toutes les fois qu'une solution cristallise à une température supérieure à celle-là, ce sont des cristaux anhydres qui prennent naissance ; au-dessous, c'est l'hydrate qui se dépose.

La base libre a une réaction fortement alcaline ; son chlorhydrate et la plupart de ses sels sont extrêmement solubles. Le chloroplatinate se dépose quand on traite une solution concentrée du chlorhydrate par le chlorure de platine ; il est cristallisé en petits

prismes orthorhombiques d'un jaune d'or, est très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'eau; il contient 2,5 molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100° et a pour formule :

$$[C^6H^9Az^3]^2PtCl^6H^2 + 2{,}5H^2O.$$

Un dosage de platine a donné, après dessiccation à 100°, le résultat suivant

	gr
Matière employée	0,4008
Platine	0,1190

	Trouvé.	Théorie pour $(C^6H^9Az^3HCl)^2PtCl^4$.
Soit Pt 0/0	29.72	29.62

On voit donc que cette nouvelle base est monoacide. Nous en poursuivons l'étude ainsi que celle de quelques-uns de ses homologues dérivés.

Nous voyons donc que trois composés renfermant deux groupements AzH^2 parfaitement équivalents sont capables de réagir d'une manière tout à fait différente, vis-à-vis de la même dicétone. Là encore, comme dans le cas des amines simples, l'influence des groupes reliés à l'azote est prédominante :

L'éthylène-diamine soude simplement deux molécules d'acétylacétone, et il apparait évident que la disparition du premier carbonyle, et son remplacement par le résidu $C=Az\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2$ diminue suffisamment le caractère électronégatif de l'autre pour qu'il ne puisse plus réagir directement sur une seconde molécule d'éthylène-diamine.

Au contraire, dans le cas de l'urée, le carbonyle, le premier éliminé, est remplacé par un groupement $C=Az\text{-}CO\text{-}AzH^2$ très nettement électronégatif, de sorte que les propriétés du second carbonyle ne sont que peu ou pas modifiées, et qu'il est encore apte à réagir sur une seconde molécule d'urée; mais une seule molecule d'urée ne peut à la fois attaquer les deux carbonyles, par suite, sans doute du caractère trop faiblement basique du second groupement AzH^2 de l'urée.

Dans le cas de la guanidine, il n'en est plus de même, les deux carbonyles entrent simultanément en réaction.

Dans une prochaine note nous donnerons les résultats de nos recherches sur les diamines aromatiques qui nous conduisent à des règles beaucoup plus nettes.

N° 151. — Sur les antimonites de pyrogallol; par MM. H. CAUSSE et C. BAYARD.

Dans un travail précédent, l'un de nous a décrit l'antimonite acide de pyrocatéchine (1), et il a indiqué que seuls les phénols ayant leurs fonctions en position ortho donnaient un éther avec l'acide antimonieux. Le pyrogallol, phénol triatomique, possède deux fonctions occupant la position ortho, aussi donnent-elles un premier éther ou antimonite acide de pyrogallol; quand à la troisième fonction, bien que le choix entre les positions para ou méta ne soit pas définitivement établi, nous montrerons cependant qu'elle peut entrer en réaction pour donner avec l'acide antimonieux normal SbO^3H^3, un antimonite neutre.

On dissout 100 grammes de proto-chlorure d'antimoine cristallisé $SbCl^3$, dans 250 centimètres cubes de solution de sel marin saturée à la température ordinaire. La solution est filtrée et versée par petites portions dans la suivante, obtenue avec 50 grammes de pyrogallol dissous dans 250 grammes de solution également saturée de chlorure de sodium. Il se produit un précipité blanc floconneux : au moment où il cesse de se former, on arrête l'opération et on laisse le tout en contact durant quelques heures. Les flocons ne tardent pas à se transformer en petits cristaux beaucoup plus denses : on décante alors le liquide et on reçoit le précipité sur un filtre. L'eau-mère est éliminée entièrement par compression entre des doubles de papier joseph ; le précipité est séché et lavé à l'eau distillée, jusqu'à élimination du chlorure de sodium ; enfin, après purification, séché de nouveau à la température ordinaire. Ainsi qu'il a été dit dans un mémoire précédent, le chlorure de sodium s'oppose à l'action dissociante de l'eau sur le protochlorure d'antimoine et le précipité cristallin obtenu à froid par le mélange des deux liqueurs est une combinaison définie, sans mélange avec des quantités variables d'oxyde d'antimoine.

Propriétés. — L'antimonite acide de pyrogallol possède les mêmes propriétés que celui de pyrocatéchine. Il est en petits cristaux microscopiques insolubles dans l'eau, l'alcool, la benzine et le chloroforme, soluble dans les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique. La solution chlorhydrique est accompagnée d'une saponification complète, car elle se comporte comme du chlorure d'antimoine : l'hydrogène sulfuré en sépare tout l'antimoine à l'état de sulfure jaune-orangé, l'addition de l'eau fait apparaître de

(1) Note de M. Causse (*C. R.*, 9 mai 1892).

l'oxychlorure, tandis que l'introduction de l'acide tartrique s'oppose à la précipitation par l'eau.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3O^3Sb$.
C	27.25	27.58
H	2.00	1.91
O	25.95	21.54
Sb	44.80	45.97

D'après l'analyse le composé que nous venons de décrire ne serait autre que l'antimonite acide de pyrogallol, formé d'après l'équation :

$$C^6H^6O^3 + SbO^3H^3 = C^6H^3\begin{cases}O\\O\\OH\end{cases}>SbOH + 2H^2O.$$

Antimonite neutre $C^6H^3O^3Sb$. — Il s'obtient comme le précédent, mais en opérant à chaud. La solution de pyrogallol étant placée sur un bain-marie bouillant, on verse peu à peu le chlorure d'antimoine : tout d'abord, les premières portions ne donnent lieu à aucun dépôt, mais en continuant l'introduction du chlorure, il arrive un moment où il se sépare des cristaux dont on entretient la formation en épuisant tout le chlorure. On laisse refroidir, on décante et on procède à la purification comme il a été dit plus haut.

L'antimonite neutre jouit des mêmes propriétés que l'antimonite acide, et n'était la composition, la différence des deux composés serait délicate à établir.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3O^3Sb$.
C	29.15	29.62
H	1.60	1.23
O	19 15	19.77
Sb	50.10	49.38

Action de l'anhydride acétique. — L'anhydride acétique ne réagit sur l'antimonite neutre ou acide, qu'à la température de 100° ; on obtient une solution claire d'où l'alcool absolu précipite de l'oxyde d'antimoine, tandis que la liqueur évaporée abandonne l'éther triacétique du pyrogallol.

Action du chlorure d'acétyle. — Le chlorure d'acétyle réagit avec violence sur l'un et l'autre des antimonites : il y a dégagement de chaleur et même explosion. Pour modérer la réaction, on introduit 10 grammes d'antimonite dans un matras plongé dans l'eau froide, on ajoute 20 grammes d'anhydride acétique et peu à peu 30 grammes de chlorure d'acétyle : quand la réaction est cal-

mée, on élève lentement la température vers 40°, l'antimonite se dissout totalement et par refroidissement le matras se remplit de cristaux. On jette le tout sur un entonnoir, on sèche à l'air, on lave à l'éther sec, et enfin avec une solution faible d'acide chlorhydrique, pour enlever les dernières traces d'oxyde d'antimoine.

La substance ainsi obtenue est en cristaux blancs nacrés, fusibles à 51°, insolubles dans tous les dissolvants, excepté cependant l'acide nitrique fumant. Ils ont la même composition que l'éther triacétique du pyrogallol.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3(C^2H^3O^2)^3$.
C	56.85	57.14
H	4.90	4.77
O	38.25	38.09

D'après ces faits, le chlorure d'acétyle, aussi bien que l'anhydride acétique, n'engendrent aucun produit de substitution : quel que soit l'antimonite, neutre ou acide, il est dédoublé en chlorure d'antimoine et éther triacétique du pyrogallol.

Le chlorure de benzoyle conduit exactement au même résultat.

Étant donnée la réaction particulière de l'oxyde d'antimoine sur les phénols, réaction qui est limitée aux fonctions voisines, la formation d'un antimonite neutre dans lequel les trois fonctions phénoliques du pyrogallol sont entrées en réaction est une preuve de plus à l'appui de la formule $C^6H^3\begin{cases}OH\ (1)\\OH\ (2)\\OH\ (3)\end{cases}$ (1); la troisième fonction occuperait la position méta, et non la position para comme on l'admet généralement.

N° 152. — Recherche du radical benzoyle dans les composés organiques ; par M. E. LÉGER.

Pour rechercher la cocaïne dans les analyses toxicologiques, M. Ferreira da Silva (2) a indiqué une réaction caractérisée par la formation de produits odorants faciles à reconnaître. Cette réaction consiste à traiter quelques milligrammes de cocaïne ou de l'un de ses sels par l'acide nitrique fumant de densité 1, 4; à évaporer à siccité au bain-marie et à verser sur le résidu quelques gouttes d'une solution alcoolique concentrée de potasse. Il se développe alors une odeur très nette qui, d'après l'auteur, rappellerait celle de la menthe poivrée.

(1) Note de M. de Forcrand (*C. R.*).

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. **22**, p. 345.

M. Béhal (1), qui a repris l'étude de cette réaction, a pu isoler le produit odorant et l'identifier avec le benzoate d'éthyle.

J'ai pensé que cette réaction qui est très sensible, puisqu'elle ne nécessite que quelques milligrammes de matière, pourrait être effectuée avec d'autres substances qui, comme la cocaïne, renferment le radical benzoyle.

J'ai expérimenté, de préférence, sur des corps inodores et j'ai eu soin de les choisir dans différentes séries organiques. Voici les corps sur lesquels j'ai opéré : 1° *Ether benzoïque du β-naphtol ou benzo-naphtol;* 2° *Ether benzoïque du gaïacol;* 3° *Acide hippurique;* 4° *Populine* (2); 5° *Aconitine;* 6° *Benzoylcinchonine;* 7° *Benzoylstrychnine;* 8° *Benzoylmorphine;* 9° *Benzanilide;* 10° *Benzoylurée.*

Dans tous les cas, l'odeur s'est parfaitement développée et avec quelques milligrammes de matière seulement. Quelquefois la réaction est accompagnée de phénomènes secondaires. C'est ainsi que le résidu d'évaporation, au lieu d'être incolore comme dans le cas de la cocaïne et de l'aconitine, peut prendre une coloration jaune (benzonaphtol, populine). Cette coloration se fonce souvent sous l'action de la potasse alcoolique ou bien elle ne subit pas de changement (benzoylcinchonine). Ces différentes formations de produits colorés ne modifient en rien l'odeur développée qui, dans tous les cas, reste la même.

L'éther benzoïque du gaïacol, composé inodore mais renfermant un élément fortement odorant, le gaïacol, donne cependant une odeur très franche de benzoate d'éthyle. Au contraire avec la benzanilide cette odeur est tout d'abord masquée par une odeur d'essence d'amandes amères. De même avec la benzoylurée c'est une odeur ammoniacale que l'on perçoit d'abord ; mais, si, dans ces deux derniers cas on abandonne la capsule quelques instants, les odeurs primitivement développées disparaissent pour faire place à celle du benzoate d'éthyle.

En résumé on voit que par une réaction très simple il est souvent possible de reconnaître le radical benzoyle dans les composés organiques. Cette réaction, bien que nécessitant le contrôle d'expériences plus précises, n'en présente pas moins cet avantage de fournir un renseignement immédiat sur des corps dont la constitution chimique serait inconnue. Enfin, elle a le mérite de n'exiger

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. **22**, p. 539.

(2) N'ayant pu me procurer la populine naturelle, j'ai opéré sur la populine artificielle de la benzoylsalicine.

que des traces de matière et de pouvoir s'effectuer en quelques instants. On ne peut cependant se dispenser de remarquer que la réaction de M. Ferreira da Silva, en cessant de s'appliquer exclusivement à la cocaïne, perd une partie de l'intérêt qu'elle avait au point de vue toxicologique. De plus, employée seule, elle aurait l'inconvénient de faire confondre la cocaïne avec un autre alcaloïde naturel bien autrement toxique : l'aconitine.

N° 153. — Sur la préparation et les propriétés de la fibroïne ; par M. Léo VIGNON.

La soie grège obtenue par le dévidage des cocons du *Bombyx mori* se compose essentiellement de deux parties séparables par différents réactifs. Industriellement, la séparation s'effectue par l'action des solutions aqueuses et bouillantes de savon ; en moyenne, 100 parties de soie grège perdent, par ce traitement, 25 parties de *grès* ou *gomme*, et donnent 75 parties de soie dite *décreusée*, présentant au plus haut degré les qualités techniques de la soie.

Les chimistes qui ont réalisé l'analyse immédiate de la soie grège ont obtenu des résultats ne concordant pas, dans le plus grand nombre des cas, avec les résultats industriels. Mülder a dénommé *fibroïne* la soie dépouillée de son grès par l'action de l'acide acétique bouillant. D'après ce chimiste la soie renfermerait :

Fibroïne.....	53-54 %
Matières solubles	46-47

Staedler a préparé la fibroïne en soumettant la soie à l'action d'une lessive de soude à 5 0/0 s'exerçant à froid pendant dix-huit heures. Il obtint dans ces conditions 42 à 50 0/0 d'une matière qu'il considère comme la fibroïne pure.

Cramer, par l'action de l'eau sous pression à 133°, obtint une fibroïne représentant 66 0/0 de la soie employée.

Francezon proposa de préparer la fibroïne en faisant agir sur la soie grège deux bains de savon bouillant, puis deux bains d'acide acétique à 8°. Il obtint en moyenne 75 0/0 de fibroïne.

En présence de ces divergences, j'ai abordé l'étude de la préparation et des propriétés de la fibroïne pure. Voici mes résultats :

Préparation de la fibroïne. — On prend un écheveau de soie grège blanche pesant environ 10 grammes, on le traite à l'ébullition, en ayant soin de lisser fréquemment pendant trente minutes, par un bain formé de 150 grammes de savon blanc neutre et 1500 centimètres cubes d'eau distillée. La soie est ensuite tordue, rincée à l'eau distillée chaude, puis tiède, pour éliminer le savon. Après essorage,

on la soumet à l'action d'un deuxième bain de savon, composé comme le premier et agissant à l'ébullition pendant vingt minutes. Puis, la soie est soigneusement essorée ; on la rince successivement dans 1 litre d'eau distillée bouillante, 1 litre d'eau distillée tiède, 1 litre d'eau distillée froide renfermant 10 centimètres cubes d acide chlorhydrique pur à 22°. Finalement, on rince à l'eau distillée et l'on termine par deux lavages au moyen de l'alcool à 90°. On obtient, dans ces conditions, en moyenne, 75 0/0 de soie très blanche, très brillante, souple, tenace et élastique, cette matière doit être envisagée comme la *fibroïne*.

Propriétés. — La densité de la fibroïne est très voisine de 1,34. Sa composition centésimale moyenne est :

C	48.3 %
H	6.5
Az	19.2
O	26.0

La fibroïne renferme une proportion de matières minérales beaucoup plus faible que celle de la soie. Les cendres de la soie étant 0,80 0/0 environ, la fibroïne n'en contient que 0,01 0/0 en moyenne.

Dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré, la fibroïne agit sur la lumière polarisée et se montre fortement lévogyre ; on a, en moyenne,

$$\alpha_{(j)} = -40^{\circ},$$

(dissolvant acide chlorhydrique 11° B ; 4 grammes de fibroïne dans 100 centimètres cubes de dissolvant, $t = 15^{\circ}$).

L'action de l'acide chlorhydrique à 22° sur la fibroïne est particulièrement remarquable. Si à une certaine quantité d'acide chlorhydrique on ajoute de la fibroïne, on constate d'abord qu'il y a dissolution rapide à froid ; puis, si l'on augmente progressivement la quantité de fibroïne, on obtient peu à peu une masse visqueuse, transparente, tout à fait semblable à la soie dans la glande du ver ; la fibroïne a subi une véritable décoagulation.

Par l'action de l'alcool à 95°, la fibroïne est précipitée de ses solutions chlorhydriques, elle prend l'état coagulé : elle se présente alors sous forme de grumeaux, semblables à la silice gélatineuse, prenant, par la dessiccation à la température ordinaire, l'aspect de l'albumine sèche. En cet état, elle a perdu son éclat, mais en conservant sa composition, sa densité, son action sur la lumière polarisée et son pouvoir absorbant pour les matières colorantes.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

BIBLIOGRAPHIE.

Guide pratique d'analyse qualitative par voie humide, par M. R. Defert. — (Action des réactifs sur les composés métalliques ; Sur les composés des acides ; Opérations préparatoires à l'analyse ; Détermination des métaux ;- des acides). 1 volume in-18, cartonnage souple, 2 fr. 50. (G. Masson, éditeur à Paris.)

Aide-mémoire de pharmacie chimique, par Ludovic Jammes, pharmacien de 1re classe, inspecteur des pharmacies). 1 volume in-18, chez J.-B. Baillière, prix : 3 fr.)

Ce petit volume qui fait partie du *Manuel de l'étudiant en pharmacie*, contient ce qui est indispensable aux étudiants pour les examens ; sa forme concise et claire peut rendre des services pour repasser rapidement les matières d'un examen déjà préparé dans des livres plus développés.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 NOVEMBRE 1892.

Présidence de M. LE BEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. PAUNESCO, JANSEN, MUTELET, MILLET et GOUSSE.

Sont proposés pour devenir membres :

M. L. TRIPIER, 51, rue de Dunkerque, présenté par MM. MOISSAN et ETARD;

M. VARENNE, 53, rue de Paris, Pantin, présenté par MM. LE BEL et HANRIOT.

MM. BÉHAL et CHOAY déposent un pli cacheté.

M. DE BOISSIEU dépose deux plis cachetés.

M. LE BEL montre que la formule stéréochimique que M. Colson a attribuée à l'acide tartrique actif (*Comptes rendus*, t. 115) est précisément celle de l'acide inactif indédoublable, attendu qu'elle est symétrique.

Si on prend au contraire la formule qui revient sans *contestation possible* à l'acide tartrique actif, on voit que le principe de M. Guye s'applique parfaitement à l'anhydride diacétyltartrique et qu'il peut indiquer le sens de la rotation de ce corps à chaîne fermée. A cause du petit nombre des exemples connus, de leur complication et en raison des déviations angulaires résultant de la fermeture de la chaîne, ces corps avaient été laissés avec raison hors de la discussion, mais il était nécessaire de faire voir que si on néglige les déviations angulaires ils rentrent parfaitement dans la règle de M. Guye.

L'exemple de l'anhydride diacétyltartrique est d'autant meilleur

qu'on connaît son poids moléculaire par cryoscopie et que son pouvoir rotatoire n'est pas observé en solution aqueuse. Il est bien connu en effet que l'eau altère les pouvoirs rotatoires, non pas tant par la dissociation de l'acide et de la base, que par sa combinaison au corps dissous et il est bien connu que ce phénomène est particulièrement intense dans les dérivés tartriques ; les observations faites sur la solution aqueuse de diacétyltartrate d'éthylènediamine sont donc, comme l'a fait observer M. Guye à propos d'autres sels, très loin d'avoir la même valeur théorique. De plus la formule attribuée à ce sel par M. Colson n'est ni démontrée ni probable ; en représentant l'acide diacétyltartrique par T et l'éthylènediamine par E, tous deux étant bivalents, le sel peut s'écrire T = E, comme fait M. Colson ; mais la formule la plus probable est $T<\frac{E}{E}>T$; parce que les sels acides ont sûrement la forme H-T-E-T-H. Il se pourrait même que la formule soit encore plus compliquée. Cela montre une fois de plus la nécessité de choisir des exemples simples et en tout cas, si on veut mettre en défaut la règle donnée par un auteur, il faut l'appliquer exactement.

M. Albert Colson ne répondra pas de suite au reproche d'inexactitude que lui fait M. Le Bel, attendu que les conceptions stéréochimiques paraissent varier avec les auteurs. Il se contentera de montrer que l'objection qui lui est faite porte sur un point de détail et ne modifie pas les conclusions des expériences présentées à la dernière séance de la Société chimique.

M. Colson est loin de confondre le tétraèdre régulier schématique par rapport auquel on mesure le produit d'asymétrie avec la molécule elle-même ; et, quand il parle de plans de symétrie, il entend, comme M. Guye, ceux de la figure géométrique et non ceux de la molécule, puisque celle-ci n'en a pas si elle est active.

On admet dans l'acide tartrique l'existence de 2 atomes de carbone asymétrique C et C′ à chacun desquels sont liés les radicaux OH, H et CO^2H. M. Guye suppose que ces trois radicaux, dans une des demi-molécules, sont concentrés autour de leur centre de gravité C′, et il considère le plan déterminé par les trois points H, C et C′, sans s'inquiéter de la façon dont ce plan coupe la demi-molécule concentrée ; il lui suffit de connaître le poids des masses qui, dans l'autre demi-molécule, se trouvent de part et d'autre de ce plan ; M. Colson n'a pas invoqué d'autre propriété. Et il n'a pas commis de faute capitale, quoi qu'en pense M. Le Bel, puisqu'il n'a *rien* changé à la position de ce plan de comparaison qui, en-

core une fois, est déterminé par les trois points non en ligne droite C, C' et H.

En ce qui concerne les corps dissous, c'est M. Colson qui, le premier, s'est élevé contre une telle généralisation du produit d'asymétrie, en montrant que les acétyltartrates, à l'inverse des tartrates, malates, glycérates, cités par M. Guye, échappaient à cette règle. Il a cité, en outre, l'anhydride diacétyltartrique, type d'une série d'autres exceptions. Le schéma, figure 1,

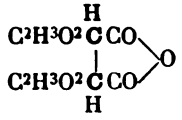


Fig. 1.

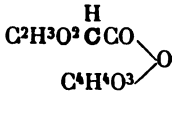


Fig. 2.

incriminé par M. Le Bel, montre, en effet, très clairement l'allègement que la molécule d'acide diacétyltartrique subit, à droite, en perdant H^2O. Il devrait en résulter un corps plus lévogyre que l'acide, tandis qu'on obtient un corps dextrogyre. La figure 2 montre le même résultat ; mais elle a permis à M. Le Bel de prétendre que le changement de signe observé quand on passe de l'acide à l'anhydride s'explique par ce fait que la chaîne CO — O immobilise des radicaux capables de tourner primitivement autour d'un axe.

Revenant à des considérations statiques beaucoup plus claires, M. Guye objecte que le sommet CO — O (*fig.* 2), étant relié au sommet inférieur $C^4H^4O^3$ du tétraèdre, se charge en partie de la masse de ce sommet inférieur. La dernière communication de M. Colson prouve, indépendamment du schéma adopté, que ces deux explications sont inadmissibles, attendu que :

1° L'immobilisation des radicaux par une chaîne fermée ne produit pas toujours le même effet, c'est-à-dire le changement de signe du pouvoir rotatoire. Exemple : le tartrate d'éthylènediamine. Ce sel est anhydre ; et s'il a été observé en solution aqueuse, son pouvoir rotatoire étant indépendant de la dilution, on ne peut objecter la dissociation par l'eau, signalée par divers auteurs ni probablement l'existence d'hydrates ;

2° Le poids d'un sommet ne se charge pas d'une partie de la masse d'un autre sommet, quand ces deux sommets sont reliés par une chaîne. Exemple : le diacétyltartrate d'éthylènediamine qui, malgré trois conditions conformes au produit d'asymétrie, dévie dans le sens contraire de celui prévu par la loi.

Et la formule $T<\begin{matrix}E\\E\end{matrix}>T$, attribuée sans preuve sérieuse à ce tar-

trate par M. Le Bel, n'est pas faite pour diminuer la rigueur du raisonnement de M. Colson.

M. Colson pense, au contraire, que les sels d'un acide actif dévient en général dans le même sens que l'acide générateur, quand la base est inactive.

M. Friedel, puis M. Béhal font remarquer que les exceptions citées à la séance précédente par M. Wyrouboff, ainsi que celles que vient de rappeler M. Colson n'infirment pas la loi de Guye telle qu'elle a été énoncée par son auteur. Cette loi ne se rapportait qu'à des corps de constitution bien connue, non azotés et ne renfermant pas de chaîne fermée. Ces exceptions prouvent seulement que la loi ne peut être étendue à de tels corps sans modifications.

M. Freundler. Dans une précédente communication, M. Colson a cité le cas du diacétyltartrate d'éthylènediamine à l'appui de son opinion que la loi de M. Guye ne s'appliquait pas aux chaînes fermées. M. Freundler croit qu'on ne peut pas comparer directement des corps tels que ce sel et un anhydride, dont la structure est si différente; il a vérifié, par contre, que dans le cas où la chaîne reste la même et où les autres masses varient graduellement, la loi de Guye est applicable dans une certaine mesure.

Il a préparé les trois anhydrides suivants, dont deux sont nouveaux :

L'anhydride dibenzoyltartrique

$$(C^6H^5.CO^2.CH.CO)^2O \qquad [\alpha]_D = +144$$

L'anhydride diphénylacétyltartrique

$$(C^7H^7.CO^2.CH.CO)^2O \qquad [\alpha]_D = +58$$

L'anhydride diphénylpropionyltartrique

$$(C^8H^9.CO^2.CH.CO)^2O \qquad [\alpha]_D = +38$$

Ce dernier chiffre n'est exact qu'à deux ou trois unités près, car il n'a pu purifier l'anhydride, assez difficile à obtenir du reste.

Cet exemple montre bien qu'en chargeant peu à peu les masses en chaîne ouverte, on fait baisser le pouvoir rotatoire selon la théorie.

Si, en outre, on rompt la liaison $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O$, par éthérification par exemple, on rentre dans le cas des chaînes ouvertes directement comparables, et la loi de Guye peut s'appliquer rigoureusement.

Il reviendra sur ce point dans une prochaine communication.

M. GRIMAUX décrit divers sels doubles de quinine, notamment les combinaisons du sulfate ou du phosphate basiques de quinine, avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

M. MAUMENÉ fait hommage à la Société du *Traité de chimie photographique* qu'il vient de publier. Il montre à ce propos l'explication que sa *théorie générale* peut donner de certaines réactions chimiques, notamment de la formation du coton triazotique dont il explique la formation par ce fait que la cellulose ($C^6H^{10}O^5 = 162$) s'unit à un même poids d'acide azotique ($3AzO^5 = 162$).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 154. — Sur le pouvoir rotatoire des corps cycliques; par M. Albert COLSON.

A la suite d'un travail de M. Guye, qui a fait l'objet d'une thèse soutenue en Sorbonne le 25 juin 1891, et à la suite des conférences faites sur l'*asymétrie du carbone* à la Société chimique, j'ai fait remarquer (*C. R.*, janvier 1892) que le schéma tétraédrique, envisagé comme un mode de notation des isomères optiques, était loin d'être parfait; et, par une étude approfondie de l'acide diacétyltartrique, j'ai montré que le *produit d'asymétrie* de M. Guye ne s'appliquait ni aux composés moléculaires, ni aux chaines fermées, ni à de nombreux sels.

Tout en contestant mon raisonnement, M. Le Bel et M. Guye conviennent que mes affirmations sont soutenables en ce qui concerne les corps cycliques (1). Quant aux exceptions des diacétyltartrates que j'ai invoquées, ces deux auteurs me reprochent d'avoir opéré sur des dissolutions aqueuses et M. Le Bel estime qu'il n'y a pas à discuter sur de pareils exemples (2). Or, sur les 105 cas invoqués par M. Guye à l'appui du produit d'asymétrie, il y a 26 tartrates et 2 glycérates observés en solution aqueuse (3).

Enfin M. Le Bel (*Bull.* t. **7**, p. 614) expliquant « les différences importantes et peu comprises qui existent entre sa théorie et celle

(1) *Comptes rendus*, t. **114**, p. 304; *Bull. de la Soc. chim.* (3), t. **7**, p. 319 et 618.

(2) LE BEL, *Bull. de la Soc. chim.* (3), t. **7**, p. 619.

(3) GUYE, *Thèse*, p. 88.

de M. van't Hoff », conclut que « M. Colson a cru à tort que la loi de M. Guye était une conséquence nécessaire de la stéréochimie telle que MM. van' t Hoff et Le Bel l'ont conçue » attendu que « en affirmant que l'action d'un radical sur la lumière polarisée est une fonction du poids de ce radical, ces deux savants *pourraient admettre* que la fonction est périodique... », bien que, dans le même mémoire (*Bull.*, p. 617) M. Le Bel constate « qu'un fait qui paraît général et qui restera acquis, c'est que l'influence d'un des groupes unis au carbone n'est pas une fonction périodique ». Je ne puis que renvoyer le lecteur à la page 87 de la thèse de M. Guye pour montrer que c'est ce savant et non pas moi qui ai rattaché le produit d'asymétrie aux théories de MM. Le Bel et van' t Hoff.

Pour éclairer cette discussion, je vais étudier sommairement ici les différents corps qui m'ont occupé.

Acide diacétyltartrique $C^8H^{10}O^8.3H^2O$. — Ce corps lévogyre est l'éther acétique de l'acide tartrique droit. Il a été décrit jusqu'ici comme un corps incristallisable répondant à la formule $C^8H^{10}O^8$. Je l'ai obtenu sous forme de cristaux durs, fusibles à 58°, déliquescents dans l'air humide. A cet état, il renferme 3 molécules d'eau de cristallisation et répond à la formule $C^8H^{10}O^8.3H^2O$.

Analyses. — $3^{gr},401$ d'acide diacétyltartrique cristallisé sont neutralisés par $24^{cc},7$ de KOH à 1 mol. $= 48^{gr}$ par litre; ce qui donne pour poids moléculaire 287,3 (théorie 288). Un 2e titrage sur $3^{gr},542$ a donné 288. D'autre part $2^{gr},117$ de diacétyltartrate mercurique séché à 100° donnent $1^{gr},14$ de HgS : le poids moléculaire résultant de cet essai est 234. La différence $288 - 234 = 54$ correspond donc bien à $3H^2O$. En outre, la saponification par l'eau de $3^{gr},542$ d'acide préalablement neutralisé donne $2^{gr},263$ de bitartrate de potassium et les eaux-mères titrent $13^{cc},6$ de potasse normale : ce qui montre que l'acide acétique devenu libre correspond bien à l'éther diacétique de l'acide tartrique.

Cet acide cristallisé est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il l'est moins dans la benzine. Dans ces quatre dissolvants il dévie à gauche le plan de polarisation. Neutralisé par les bases, il donne des sels qui sont lévogyres en solution aqueuse et identiques aux composés décrits par MM. Pictet et Perkin.

Deux moyens permettent d'obtenir l'acide cristallisé : 1° laisser tomber en déliquescence l'anhydride diacétyltartrique, reprendre par l'éther sec et laisser évaporer lentement dans l'air sec. On obtient ainsi des tables rhomboïdales voisines du carré ; 2° on peut encore traiter l'anhydride diacétyltartrique par l'éther saturé d'eau,

et évaporer lentement l'éther, mais souvent alors le liquide reste en sursaturation et les cristaux renferment de l'éther interposé.

Remarquons que le changement de l'acide tartrique droit en un éther lévogyre n'est pas imputable à la température provoquée par les réactions qui donnent naissance à l'acide diacétyltartrique, car ayant abandonné pendant quatre ans, à la température du laboratoire, un flacon mal bouché contenant de l'anhydride diacétyltartrique, j'ai constaté que celui-ci, en apparence inaltéré, avait été totalement saponifié par l'humidité de l'air et intégralement retransformé en acide tartrique droit de même pouvoir que l'acide primitif.

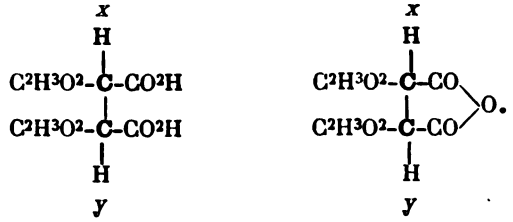
Si un corps inactif tel que l'acide acétique possède une action sur le sens du pouvoir rotatoire, il n'y a pas de raison pour que les trois molécules d'eau, dont nous venons de dévoiler la présence dans l'acide diacétyltartrique, n'agissent pas de la même façon. Or, la formule tétraédrique est dans l'impuissance de faire prévoir ce rôle de l'eau, puisque le tétraèdre est la conséquence rigoureuse, absolue, de la tétratomicité du carbone.

Il en est de même des composés racémiques; on admet avec M. Pasteur que ces composés résultent de la combinaison d'une molécule dextrogyre avec une molécule lévogyre; mais on n'explique pas comment ces molécules, dont tous les atomes sont rigoureusement saturés, se combinent.

Passons à d'autres classes d'exceptions.

Diacétyltartrates. — Nous avons vu que ces sels étaient lévogyres et non dextrogyres.

Anhydride diacétyltartrique. — J'ai déterminé le poids moléculaire de ce corps par la méthode de Raoult : dans la benzine, j'ai trouvé 213; dans l'acide acétique, 219. J'ai admis 216, nombre qui correspond à la formule $C^8H^8O^7$. Or, envisageons les formules développées de l'acide et de l'anhydride diacétyltartriques :



Acide (lévogyre). Anhydride (dextrogyre).

Dans les formules tétraédriques, les quatre atomes HCCH sont dans un plan de symétrie dont je représente par *x y* la trace sur le plan

du tableau; en outre, pour que le produit d'asymétrie soit satisfait, il faut que la masse située à gauche de ce plan ($2C^2H^3O^2$) soit plus lourde que la masse de droite ($2CO^2H$). Or, cette condition est remplie par le schéma précédent; il montre même qu'en remplaçant ($C^2H^3O^2$) par OH, on retombe sur l'acide tartrique droit : ce qui est de tout point conforme à la théorie de M. Guye. Passons à l'anhydride : la disposition des groupements est identique à celle de l'acide : ce corps devrait donc *a fortiori* être lévogyre, puisque le groupe de droite s'est allégé; à moins toutefois qu'une seconde molécule d'anhydride ne soit venue se souder à la première, mais cette hypothèse est inadmissible puisque le poids moléculaire 216 correspond à une molécule simple $C^8H^8O^7$.

Pour expliquer le pouvoir dextrogyre de l'anhydride, M. Le Bel et M. Guye invoquent l'existence de la chaîne fermée $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O$. Cette constatation, quels qu'en soient les commentaires, n'est pas une explication.

L'étude de certains sels de diamines montre d'ailleurs que les chaines fermées n'ont pas nécessairement une influence sur le sens du pouvoir rotatoire. Contentons-nous de décrire certains composés d'éthylènediamine.

Diacétyltartrates d'éthylènediamine. — Le sel neutre, formé en neutralisant l'acide diacétyltartrique par une solution d'éthylènediamine, est très soluble dans l'eau, sans saveur bien marquée, et nettement lévogyre. Je n'ai pas réussi à le faire cristalliser (1). Ayant dissous 2gr,30 de ce sel dans 20 centimètres cubes d'eau et placé cette solution dans un tube de 0m,20, j'ai observé une déviation à gauche de — 3°; au bout d'une demi-heure, la déviation était de — 2° 56′; au bout d'une heure, elle était de — 2° 55′; au bout de 24 heures, elle était de — 2° 53′.

Le sel acide est également très soluble dans l'eau. Il cristallise en longs prismes microscopiques et possède un pouvoir lévogyre. Pour le même poids d'acide, la déviation observée dans les mêmes conditions que précédemment s'est élevée à — 4°; elle est devenue — 3° 55′ au bout d'une heure, et es tombée le lendemain à — 3° 50′.

Ces faibles variations sont probablement dues à une saponification partielle de l'acide acétyltartrique combiné.

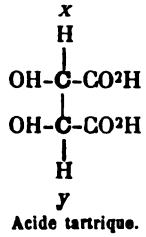
Tartrates d'éthylènediamine. — Le sel neutre cristallise en lamelles feuilletées, très solubles dans l'eau et dextrogyres; 1gr,20 d'acide tartrique neutralisé par la base, en solution totale dans

(1) En opérant dans le vide sec; mais dans l'air humide, il apparaît des cristaux, probablement un hydrate.

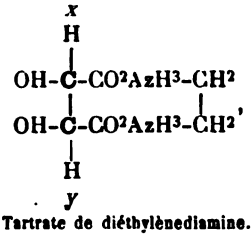
20 centimètres cubes, ont été observés sur une longueur de 0m,20. J'ai trouvé une déviation de 4° 53'. La même longueur observée sur une solution quatre fois plus diluée donne une déviation quatre fois moindre. soit 1° 14', la température étant 18° dans les deux cas. En d'autres termes, la déviation observée est proportionnelle à la concentration. Ce sel ne paraît donc pas être dissocié par l'eau.

Tartrate acide — Ce sel est, comme le sel correspondant de potasse, peu soluble dans l'eau. Il se précipite quand on ajoute de l'acide tartrique au sel neutre : il est en cristaux grenus solubles dans trente fois leur poids d'eau à 15°, plus soluble dans l'eau chaude. La solution aqueuse est nettement dextrogyre (1).

En résumé, tous ces sels dévient le plan de la lumière polarisée dans le même sens que l'acide générateur. Montrons qu'ils font pour la plupart exception aux théories de M. Guye. On vient de voir que l'acide et l'anhydride diacétyltartriques avaient un pouvoir rotatoire inverse : cela tient, suivant les stéréochimistes, à ce que le dernier est un corps cyclique ; mais le tartrate neutre d'éthylènediamine est aussi un corps cyclique dérivé de l'acide tartrique comme le montrent les schémas :

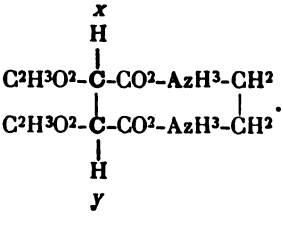


Acide tartrique.



Tartrate de diéthylènediamine.

et cependant le pouvoir rotatoire de ces deux corps est de même sens. On peut objecter que l'augmentation de poids de la masse située à droite du plan de symétrie xy compense l'effet de la chaine fermée. Considérons alors le diacétyltartrate d'éthylènediamine :



(1) Le dosage alcalimétrique montre que le tartrate acide est anhydre. D'autre part si on neutralise le tartrate acide par un excès d'éthylènediamine et si on sèche dans le vide, le poids de tartrate neutre obtenu correspond aussi à un sel anhydre.

Ce composé présente à la fois une chaîne fermée à droite du plan $x\,y$, une masse très lourde et un bras de levier considérable du même côté de ce plan $x\,y$. Malgré toutes ces conditions concordantes pour rendre le corps dextrogyre, il est lévogyre.

Pour expliquer ces phénomènes dans la théorie de M. Guye, il faudrait donc autant d'hypothèses qu'il y a de variétés de chaînes fermées : ce n'est point là le caractère d'une loi.

Quant au sel acide, il est également gauche, quoique le produit d'asymétrie ne change de signe que pour l'un des deux carbones asymétriques, et qu'il ne présente pas de chaîne fermée.

Conservation du type moléculaire. — Tous ces sels ont été, il est vrai, observés en solutions aqueuses ; mais je ne pense pas que l'on doive laisser celles-ci de côté. Il existe en effet une notion qui est la fidèle expression de l'observation et qui pourrait jeter un certain jour sur ces questions difficiles. Cette notion, que je nomme le *principe de la conservation du type moléculaire*, est en désaccord avec la théorie du carbone asymétrique, si, comme le prétend M. van't Hoff (1) la présence du carbone asymétrique est suffisante pour produire l'activité optique. En voici l'exposé sommaire : Quand, sans altérer sa nature intime (sans changer de fonction chimique, par exemple), un corps actif, agissant sur des corps inactifs, donne naissance à une série de composés dont on peut l'extraire de nouveau, il communique à ces dérivés des propriétés actives. C'est ainsi que tous les tartrates sont actifs parce qu'ils procèdent d'un ascendant actif, ou encore parce que le *type dissymétrique de l'acide tartrique se conserve dans ses sels*. Au contraire, un corps inactif ne donnera jamais, dans les mêmes conditions, de dérivés actifs : par exemple, l'action de la soude ou du sodium sur la glycérine engendre des glycérolates qui régénèrent aisément la glycérine, mais qui ne peuvent être actifs parce que la glycérine ne l'est pas.

Cependant ces glycérolates renferment un carbone asymétrique comme le dénotent les schémas ci-dessous :

(1) *Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, 2e édit., 1887, p. 48 et 49. *Stéréochimie*, par M. van't Hoff; Carré, éditeur, p. 40 et 41. — L'expression dont je me sers (conservation du type) a déjà été appliquée par Regnault à des phénomènes tout à fait différents.

Si l'on démontrait que de tels corps sont actifs, on en retirerait certainement des glycérines actives, et le deuxième principe du carbone asymétrique serait dans tous les cas en défaut.

Certains citrates acides, les isosuccinates acides de potassium et de sodium, etc., sont dans le cas des glycérolates :

$$CO^2K$$
$$|$$
L'*isosuccinate de potassium* CH^3-C-H, par exemple, existerait
$$|$$
$$CO^2H$$

à l'état actif sans qu'il en soit de même de l'acide correspondant, ce que nous ne pensons pas.

Et quand M. van't Hoff, pour affirmer que la présence du carbone asymétrique suffit pour produire l'activité optique, invoque le pouvoir rotatoire de l'iodure d'alcool amylique secondaire observé par M. Le Bel, il applique à son insu le principe de la conservation du type moléculaire; car le produit de substitution étudié par M. Le Bel est l'éther d'un alcool actif; et il est possible de passer de l'éther iodhydrique à l'alcool et inversement.

Cette réserve faite à la théorie du carbone asymétrique (1), revenons au sens du pouvoir rotatoire. Il ne serait sans doute pas impossible d'étendre à cette très délicate question le principe de la conservation du type moléculaire, mais il faudrait probablement se borner au cas de certaines réactions réversibles et possibles *directement*, c'est-à-dire sans intervention de réactions auxiliaires ou d'énergie étrangère. On comprendrait alors que la plupart des sels eussent un pouvoir rotatoire de même sens que celui de l'acide générateur, quand on opère pour le sel et pour l'acide avec un même dissolvant sans action immédiate sur l'un et sur l'autre. C'est, sans doute, pour cette cause que les tartrates issus de l'acide ordinaire sont tous dextrogyres, tandis que les diacétyltartrates dévient à gauche comme l'acide générateur, *qu'il y ait ou non chaîne fermée et quoi qu'il en soit du produit d'asymétrie.*

Mais, dans un sujet aussi difficile, il ne faut avancer qu'avec une extrême réserve. Les dissolutions sont parfois des systèmes fort complexes et M. Wislicenus l'a bien prouvé dans son étude

(1) Ce n'est pas la seule réserve à faire. Lorsqu'on lit en effet la *Stéréochimie* de M. van't Hoff (édit. Carré, 1892), on est frappé par certaines contradictions : après avoir établi que l'existence du carbone asymétrique est la condition nécessaire et suffisante de l'activité optique, après avoir cité l'inosite à l'appui de sa théorie (p. 36) et constaté avec M. Maquenne que ce sucre ne renferme pas de carbone asymétrique, M. van't Hoff indique l'existence de deux inosites actives (p. 118).

sur les acides lactifs actifs. D'après ce savant, on ne peut obtenir ces corps en solution aqueuse à l'état d'individu chimique à cause de la stabilité de leurs anhydrides.

On sait, d'ailleurs, que l'eau n'est pas le seul corps qui altère le pouvoir rotatoire. Depuis longtemps, M. Pasteur a montré que le tartrate droit de calcium devient gauche en solution chlorhydrique concentrée, et M. Landolt a fait voir qu'une dissolution d'acide tartrique dans l'acétone change de signe quand on ajoute à cette solution première de l'éther ou du chloroforme.

J'ai moi-même constaté des faits analogues :

2 grammes d'anhydride diacétyltartrique, dissous dans 20 centimètres cubes d'acétone du bisulfite redistillé sur de la chaux vive, dévient à droite de $+12°$; très rapidement, la déviation tombe à 11°; au bout d'un quart d'heure, elle est de 10°38′; après une demi-heure, 10°18′.

1 gramme du même corps, dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool méthylique sec, déviait au contraire à gauche de — 2° environ; la solution, évaporée dans le vide, laisse un corps fondant entre 122-125° au lieu de 132°. Il y avait donc une légère altération du produit.

Une solution identique à la précédente, mais saturée d'ammoniaque, reste lévogyre — 1°26′. Il paraît se former du diacétyltartramate d'ammoniaque qui, au bout de plusieurs heures, s'altère et laisse déposer du tartramate d'ammoniaque. Le dépôt contient, en effet, azote total, 16.42 (théorie, 16,88); traité par l'eau, à 140°, il ne met pas d'acide acétique en liberté.

En résumé, le produit d'asymétrie, basé sur la théorie du carbone asymétrique, ne peut généralement pas indiquer le sens de la déviation dans les corps doués du pouvoir rotatoire; et la théorie du carbone asymétrique est une traduction incomplète du principe de la dissymétrie, et on ne doit pas l'accepter sans réserves.

N° 155. — De la nature des solutions; par M. A. REYCHLER.

I. — *La matière dissoute n'étant pas un électrolyte.*

La dissolution d'une substance dans une autre est un effet de l'attraction prépondérante entre molécules hétérogènes, cette attraction provenant de la nature même des corps mis en présence, ou d'une *action de masse* du dissolvant (j'emploie ces termes dans le sens y attaché par Guldberg et Waage).

Cette proposition étant admise, examinons de plus près le méca-

nisme de la dissolution. Soient a et a' deux molécules dissoutes, r le rayon de leur sphère d'action. Une molécule du dissolvant située en b sera, de la part de a et a', sollicitée par deux forces dont la résultante rapprochera la molécule b de la droite aa'. Plusieurs molécules dissolvantes unissant leur action et venant s'interposer entre les molécules dissoutes, l'ensemble de toutes les forces actives écartera les particules a et a', en leur communiquant une vitesse croissante jusqu'à ce que la distance aa' soit devenue égale à $2r$. A partir de ce moment la vitesse du mouvement de translation rectiligne demeure constante (1).

Mais chacune des molécules dissoutes est le centre d'attraction d'un système de molécules dissolvantes. Ce sont donc *ces systèmes* qui s'écartent et finissent par traverser l'espace dissolvant avec une vitesse constante.

Dans le cas d'une rencontre de deux systèmes allant en sens contraire, il y aura un commencement d'aplatissement. Mais aussitôt les forces moléculaires entreront en jeu pour écarter les centres, et rétablir l'état primitif. Les lois du choc des corps élastiques trouvent ici leur application, et en somme *toute cette interprétation rappelle absolument la théorie cinétique des gaz.*

Si maintenant nous pouvions admettre que l'expression $\frac{mv^2}{2}$ ait pour ces systèmes moléculaires la même valeur que pour les molécules gazeuses, et varie de la même manière avec la température, les phénomènes de pression osmotique trouveraient une explication très aisée.

Cette pression est due, ainsi que la dissolution elle-même, à l'attraction prépondérante entre molécules hétérogènes. *La matière dissoute tend à occuper un volume de plus en plus grand* (et en première ligne à se répandre dans tout l'espace dissolvant). Présente-t-on une nouvelle quantité de dissolvant de l'autre côté d'une paroi osmotique, la matière dissoute augmentera de volume en attirant du dissolvant à travers cette paroi ; elle-même ne peut faire le chemin inverse parce que les systèmes moléculaires formés dans la solution ont un volume trop considérable pour qu'ils puissent traverser les pores de la paroi hémiperméable. Si, en outre, l'expérience est instituée de telle façon que l'augmenta-

(1) On a trouvé une pression osmotique exceptionnellement forte pour des solutions concentrées, renfermant par exemple 11 molécules-grammes de H^2SO^4, ou 7 molécules de $CaCl^2$, etc. pour 100 molécules d'eau. Il se peut que dans ces solutions les molécules dissoutes ne soient pas encore écartées à la distance $2r$.

tion de volume provoque un accroissement correspondant de la pression qui agit sur la solution, le phénomène osmotique sera nécessairement limité. Il cessera lorsque la pression sera devenue égale à celle que les systèmes moléculaires sont capables de développer. Or, si notre hypothèse de tout à l'heure est admise, si la force vive du mouvement de translation rectiligne est la même pour ces systèmes que pour une molécule gazeuse, *la pression atteinte sera celle qu'exercerait le corps dissous, si, à la température de l'expérience, il était gazeux et occupait un volume égal à celui de la solution* (*loi de van't Hoff*).

Quant à moi, j'estime que mon hypothèse n'est pas sans avoir pour elle quelque vraisemblance. A la même température toutes les molécules gazeuses, *quelle que soit leur masse*, sont animées d'une même force vive. Et pour toutes l'énergie du mouvement de translation rectiligne varie de la même manière avec la température. Je me borne à admettre cette même valeur de force vive pour le mouvement de translation rectiligne dont sont animés les systèmes moléculaires qui existent au sein d'une solution (1).

II. — *La matière dissoute étant un électrolyte.*

Une solution aqueuse suffisamment étendue d'une substance électrolysable exerce une pression osmotique anormalement élevée, proportionnelle au nombre d'*ions* que la substance renferme.

La détermination directe de la pression osmotique est une opération extrêmement délicate, et n'a été exécutée que pour un nombre de corps vraiment restreint. En revanche, la diminution moléculaire de la tension de vapeur, l'abaissement moléculaire du point de congélation, sont connus pour des substances très nombreuses. Et comme ils se trouvent dans un rapport mathématique avec la pression osmotique, la détermination directe de celle-ci n'est plus tellement nécessaire (2). Les données fournies pour ces

(1) La loi de van't Hoff, avec l'interprétation qu'elle a reçue, revient d'ailleurs à attribuer aux molécules dissoutes isolées cette même force vive, que j'attribue aux systèmes moléculaires dont les particules dissoutes constituent les noyaux.

(2) Les trois phénomènes ne sont que des manifestations différentes d'un même état de choses. S'il existe, ainsi que nous l'avons exposé, une liaison étroite et une attraction prépondérante entre les molécules hétérogènes d'une solution, il n'est pas étonnant de voir la matière dissoute déployer une même force déterminée à attirer le dissolvant (d'où pression osmotique), et à l'empêcher de se séparer d'elle par volatilisation ou par congélation.

trois moyens d'investigation se confirment et se prêtent un mutuel appui. De quelque manière que l'on étudie la solution aqueuse d'une substance électrolysable, on trouve que la pression qu'elle développe (ou serait capable de développer) est multiple de celle qui reviendrait à des molécules unitaires, non dissociées.

C'est ainsi que le chlorure de sodium, par exemple, provoque une pression qui est sensiblement double de celle que le calcul prévoit pour la substance NaCl.

Appliquant à cet état de choses les théories admises pour les subtances à densité de vapeur anormale, Arrhénius a émis l'hypothèse de la *dissociation en ions libres*. Le sel marin dissous ne se composerait plus de molécules NaCl, mais d'ions (ou atomes ?) libres Na et Cl. Chaque ion fonctionnant à la façon d'une molécule unitaire, la pression osmotique se trouve naturellement doublée.

Cette théorie, qui jouit actuellement encore d'une certaine vogue, est en opposition avec les idées généralement admises, incompatible surtout avec les données de la thermochimie.

En effet le chlore et l'hydrogène dégagent beaucoup de chaleur en se combinant, la dissolution du gaz chlorhydrique est fortement exothermique. Malgré cela, si la théorie d'Arrhénius est vraie, aucun rapprochement d'atomes n'a eu lieu, car l'acide dissous est un électrolyte, formé d'ions libres. — La soude caustique a une chaleur de formation très grande, et une chaleur de dissolution non négligeable. Une solution de soude et une solution d'acide chlorhydrique réagissent exothermiquement. Le mélange ne renferme cependant que du sel dissocié $Na + Cl$; de sorte que les dégagements successifs de chaleur, qui semblent indiquer une condensation graduelle de la matière, aboutissent au maximum de séparation, à la mise en liberté complète des ions. Les défenseurs de cette théorie ont prévu la difficulté et essayé de la tourner de la manière suivante. La formation d'un sel en solution aqueuse ne donne pas lieu à l'union des radicaux typiques de la base et de l'acide, *mais à la formation d'eau*. Or l'eau n'est pas un électrolyte, ne se trouve donc pas dissociée, et se forme avec un dégagement de chaleur. Pour le chlorure de sodium la réaction serait :

$$\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} + H^2O.$$

Et, en réalité, la formation d'un équivalent de sel par l'action d'une base forte sur un acide fort (le tout en solution aqueuse) correspond à un effet thermique presque constant de 11, 7 à 13, 8 calories. Cette chaleur serait mise en liberté par l'union des ions

$\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$, avec formation d'eau HOH. Aucune dépense d'énergie ne serait à faire pour la séparation de $\overset{+}{Na}$ et $\overset{-}{OH}$, ni de $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{Cl}$; aucun dégagement de chaleur ne correspondrait à la production de $\overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$. Ces doctrines ne me paraissent pas fournir une explication rationnelle des faits observés.

Et cependant une dissociation de la molécule saline doit être admise : la pression osmotique l'exige impérieusement. Mais est-il bien nécessaire que cette dissociation aboutisse aux ions libres? Le sel ne peut-il pas tout aussi bien entrer en réaction avec l'eau de la manière suivante :

$$NaCl + HOH = NaOH + HCl\ ?$$

Quel que soit le dédoublement, le nombre des molécules dissoutes se trouve doublé, et de même la pression osmotique.

Remarquons toutefois que ce n'est pas seulement le sel dissous qui se comporte en électrolyte, mais que l'acide chlorhydrique et la soude jouissent de la même propriété et exercent également une pression osmotique anormale. Je propose en conséquence de reprendre une idée déjà ancienne, et d'admettre que dans un acide libre l'hydrogène joue le rôle de métal. De cette manière *la formule HCl représente une substance saline*, et donne sous l'influence de l'eau :

$$\overset{+}{H}\overset{-}{Cl} + HOH = \overset{+}{H}OH + \overset{-}{Cl}\ (1).$$

De même la soude se dédoublera en deux molécules hétérogènes par rapport au dissolvant, caractérisées chacune par la présence d'un ion :

$$\overset{+}{Na}\overset{-}{OH} + HOH = \overset{+}{Na}OH + \overset{-}{HOH}.$$

Rapprochant de ces deux équations celle qui nous représente la dissociation aqueuse du chlorure de sodium :

$$\overset{+}{Na}\overset{-}{Cl} + HOH = \overset{+}{Na}OH + \overset{-}{HCl},$$

(1) La formation de l'acide chlorhydrique à partir des éléments peut se formuler :

$$H^2 + Cl^2 = 2\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}.$$

Le chlore et l'hydrogène élémentaires sont électriquement neutres. Après leur union, les propriétés opposées des atomes provoquent la différenciation de ce que l'on est convenu d'appeler l'électricité neutre, et l'établissement d'une polarité électrique indiquée par les signes + et —.

nous remarquons une analogie complète. Nous observons en outre que l'eau caractérisée (ou *ionisée*) est tantôt acide tantôt basique (1) ; et que la chaleur de neutralisation pour un sel donné n'est que l'effet thermique dû à la neutralisation mutuelle des molécules d'eau ionisées :

$$\left\{\overset{+}{\mathrm{Na}}\mathrm{OH} + \mathrm{H}\overset{-}{\mathrm{OH}}\right\} + \left\{\mathrm{H}\overset{-}{\mathrm{Cl}} + \mathrm{H}\overset{-}{\mathrm{OH}}\right\} = \left\{\overset{+}{\mathrm{Na}}\mathrm{OH} + \mathrm{H}\overset{-}{\mathrm{Cl}}\right\} + 2\mathrm{H}^2\mathrm{O}.$$

Solution de soude. — Solution d'acide chlorhydrique. — Solution saline.

Inutile d'insister sur la *similitude extrême de cette interprétation avec celle d'Arrhénius et de W. Ostwald.*

Sous d'autres rapports ma manière de voir s'éloigne considérablement de la théorie des ions libres. Aussi bien que cette dernière, elle rend compte de la pression osmotique des électrolytes et elle reste d'accord avec la thermochimie (2).

A mon tour, il est vrai, je me permets l'hypothèse de la dissociation en molécules caractérisées (ou ionisées). Je ferai observer qu'en cela je me rapproche des idées de Berzélius, et qu'en 1850, Brodie a émis une hypothèse très analogue.

III. — *De l'électrolyse.*

Les solutions aqueuses capables de développer une pression osmotique anormale sont toutes électrolysables, et manifestent une conductibilité d'autant plus grande qu'elles renferment un nombre d'ions plus considérable (3).

Les travaux de Kohlrausch et de Hittorf ont démontré que chaque espèce d'ion possède une vitesse de migration propre, et que la conductibilité d'un électrolyte se compose additivement des vitesses de ses ions. Ces derniers mènent donc au sein de la solution une existence assez indépendante. C'est cette constatation qui a conduit Arrhénius à formuler *l'hypothèse de la liberté absolue des ions.*

(1) L'expression *molécules ionisées* a déjà été employée, mais dans un sens moins précis.

(2) Elle rend compte aussi du degré de force d'un acide ou d'une base. Plus la solution aqueuse d'un acide se trouve dissociée en ions mobilisés, plus elle sera conductrice de l'électricité; plus aussi l'acide sera disposé à entrer en réaction, et de plus près il sera capable d'atteindre le maximum d'effet thermique dû à la production de molécules d'eau neutres. Toutes ces conceptions sont parfaitement concordantes.

(3) Ce nombre dépend évidemment de deux facteurs : le nombre d'ions que peut fournir chaque molécule dissoute, et le degré de dissociation atteint.

Nous croyons être mieux en harmonie avec les idées régnantes en admettant la dissociation de la molécule saline (acide ou basique) *en molécules ionisées*. Non seulement ces dernières jouiront d'une certaine liberté d'allures, mais, au sein des systèmes dont elles constituent les noyaux, des réactions pourront avoir lieu. S'agit-il, par exemple, d'une solution d'acide chlorhydrique :

$$\overline{HCl} + \overline{HOH},$$

le chlore négatif ne devra pas rester toujours lié au même hydrogène, ni l'hydrogène métallique toujours au même hydroxyle. Lorsque dans un système la molécule-noyau $\overline{HCl}$ et une molécule d'eau neutre se rencontrent dans des circonstances favorables, il peut y avoir double échange. De même lors de la rencontre de molécules $\overset{+}{H}OH$ et HOH. Les ions sont ainsi ballottés de molécule en molécule, et sans devenir *des atomes libres*, acquièrent une mobilité suffisante pour l'interprétation des phénomènes électrolytiques.

Je pourrais m'arrêter ici, et en réalité l'hypothèse des ions libres ne pousse guère ses explications plus loin.

Essayons cependant de voir ce que devient le mécanisme de l'électrolyse pour des molécules ionisées. Revenons à notre solution aqueuse d'acide chlorhydrique, et supposons que les molécules soient orientées sous l'influence du courant :

$$(-) \qquad \begin{matrix} \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} \\ \overset{+}{H}OH & \overset{+}{H}OH & \overset{+}{H}OH & \overset{+}{H}OH & \overset{+}{H}OH & \overset{+}{H}OH \end{matrix} \qquad (+)$$

Prenant comme point de départ l'électrode positive, nous pouvons admettre que l'électricité fournie par le courant s'emploie en partie à neutraliser la polarité négative d'un atome de chlore. Par là même un hydrogène devient libre, et peut former de l'eau neutre avec l'hydroxyle d'une molécule $\overset{+}{H}OH$. Un atome d'hydrogène polarisé se trouve dès lors disponible pour recevoir en surcharge l'électricité restante du courant. Par une série de doubles décompositions la surcharge passe d'hydrogène en hydrogène jusqu'à l'électrode opposée, où elle s'écoule. L'hydrogène terminal, neutralisé sous l'influence de l'électrode voisine, se dé-

gage à l'état libre. Le processus se laisse figurer par le schéma suivant :

$$\begin{array}{cccccccccc} & & \overline{H} & \overline{Cl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{HCl} & \overline{H} & \overline{Cl} \\ (-) & & & & & & & & & (+) \\ & \overset{+}{H} & HO & \overset{+}{H} & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & HO & \end{array}$$

Si nous partons de l'électrode négative, nous voyons les choses se passer d'une manière analogue :

$$\begin{array}{cccccccccc} & & \overline{H} & \overline{ClH} & \overline{ClH} & \overline{ClH} & \overline{ClH} & \overline{ClH} & \overline{Cl} & \\ (-) & & & & & & & & & (+) \\ & \overset{+}{H} & OH & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & \overset{+}{HOH} & & \end{array}$$

Dans l'un comme dans l'autre des cas (et les deux processus sont probablement simultanés) le résultat est une molécule saline $\overset{+}{H}\,\overline{Cl}$ en moins et une molécule d'eau neutre en plus. Le courant doit fournir l'énergie équivalente à la décomposition d'une molécule d'acide chlorhydrique dissous.

Tel serait le cas si le chlore neutre se dégageait à l'état libre. Mais lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution étendue d'acide chlorhydrique, ou tout simplement de l'eau acidulée, le chlore naissant agit sur l'eau :

$$2Cl + HOH = 2\overset{+}{H}\overline{Cl} + O.$$

En solution aqueuse cette réaction est exothermique. De l'oxygène se dégage et l'acide chlorhydrique se trouve régénéré : par leur juxtaposition le chlore et l'hydrogène reprennent leur polarité, et reconstituent la molécule saline prête à être dissociée. Le seul résultat chimique de l'électrolyse est la décomposition d'eau neutre.

Cette interprétation nous ramène à la théorie de Grothuss, plus ou moins modifiée. Elle se base sur une hypothèse doublée d'une convention (celle des deux espèces d'électricité), et ne saurait prétendre qu'au seul mérite de faire entrevoir de quelle manière il est après tout possible que les choses se passent.

N° 156. — Sur quelques sels doubles de quinine ; par M. E. GRIMAUX.

Dans une note sur le diiodométhylate de quinine (*Bull.*, 3e serie, t. 7, p. 573), j'ai cherché à établir que dans les sels basiques de quinine, l'acide est uni, non à l'azote du groupe quinoléique, mais

à l'azote de l'autre groupe, probablement de nature pipéridique. La quinine étant

$$C^9H^5(OCH^3)Az\text{-}CH^2\text{-}C^9H^{14}OAz,$$

le sulfate basique, par exemple, serait représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^9H^5(OCH^3)Az\text{-}CH^2\text{-}C^9H^{14}OAz\\ C^9H^5(OCH^3)Az\text{-}CH^2\text{-}C^9H^{14}OAz\end{matrix}\right\rangle SO^4H^2.$$

Il m'a semblé que l'azote du groupe quinoléique pourrait aussi s'unir à un autre acide et former des sels doubles de quinine, à deux acides différents, sels qui n'ont pas été préparés jusqu'à présent.

On a pu, en effet, obtenir le chlorhydrosulfate, le bromhydrosulfate, l'iodhydrosulfate et les phosphates correspondants.

Chlorhydrosulfate ($C^{20}H^{22}Az^2O^2$).2HCl.SO^4H^2.$3H^2O$. — Ce sel peut être représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^9H^5(OCH^3)Az.HCl\text{-}CH^2\text{-}C^9H^{14}OAz\\ C^9H^5(OCH^3)Az.HCl\text{-}CH^2\text{-}C^9H^{14}OAz\end{matrix}\right\rangle SO^4H^2.3H^2O.$$

Pour le préparer, on dissout 30 parties de sulfate de quinine basique cristallisé (1 mol.) dans 24^{cc},9 d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,05 (2 mol.). La dissolution se fait instantanément à froid ; la liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée dans l'air sec, donne d'abord une couche gélatineuse, qui se prend rapidement en une masse dure formée de petites aiguilles agglomérées.

Le sel, séché dans l'air sec, perd 3 molécules d'eau à 100° ou par une exposition de cinq jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique (1).

Ce sel constitue bien une espèce chimique et non un mélange: en effet, quand, après sa préparation, on abandonne la solution dans l'air sec, et que l'on sépare les eaux-mères de la croûte cristalline qui se forme à la surface, celle-ci, après avoir été essorée sur la porcelaine et séchée à 100°, donne les mêmes chiffres à l'analyse que la masse totale.

Le chlorhydrosulfate de quinine est très soluble dans l'eau;

	I.	II.	III.	Calculé pour $3H^2O$.
(1) Eau perdue à 100°.....	6,98	6,85	6,17	6,15

Analyse du sel séché à 100° ou dans le vide :

	I.	II.	III.	Calculé.
Acide sulfurique.....	11,48	12,07	»	11,96
Acide chlorhydrique.....	8,94	8,78	9,13	8,91

1 partie de sel anhydre se dissout dans 1,16 parties d'eau. Il renferme 7,42 0/0 de quinine; le sulfate de quinine médicinal à $7H^2O$ en renferme 74,3. Sa grande solubilité et sa teneur en quinine le font employer en place du sulfate de quinine.

Pour les injections hypodermiques, on peut se servir d'une solution faite à 20°, avec 5 grammes de sel hydraté et 6 centimètres cubes d'eau; chaque centimètre cube de cette solution renferme $0^{gr},50$ de chlorhydrosulfate correspondant à un même poids de sulfate médicinal.

Le sel hydraté fond à 120° en un liquide ambré, et se prend par le refroidissement en une masse gommeuse; anhydre, il fond en brunissant et d'une façon peu nette entre 165-170°.

Si l'on dissout le sulfate basique de quinine dans une quantité d'acide chlorhydrique moitié moindre, on constate que la dissolution ne se fait qu'à l'ébullition et exige 5 parties d'eau. Par le refroidissement, il se sépare du sulfate basique et la liqueur retient du chlorhydrosulfate; le sel, à une seule molécule d'acide chlorhydrique, ne paraît pas pouvoir exister, ou, du moins dans ses solutions, se dissocie en sulfate basique et chlorhydrosulfate.

Bromhydrosulfate $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2.2HBr.SO^4H^2.3H^2O$. — On le prépare comme le précédent, avec 30 grammes de sulfate basique (1 mol.) et 21 centimètres cubes d'acide bromhydrique d'une densité de 1,18 (2 mol.). Le sulfate se dissout instantanément avec un faible dégagement de chaleur, et, peu d'instants après, la liqueur se prend en une gelée qui se convertit rapidement en une masse dure et blanche formée de petites aiguilles. Après dessiccation à l'air, il renferme 3 molécules d'eau, qu'il perd à 100°. Un échantillon a donné une perte d'eau correspondant à 4 molécules (1).

Moins soluble que le chlorhydrosulfate, il exige, à l'état anhydre, $3^{gr},9$ d'eau à 21°.

Iodhydrosulfate — On le prépare avec $8^{gr},90$ de sulfate de quinine (1 mol.), $13^{cc},2$ d'acide iodhydrique d'une densité de 1,15 (2 mol.), et 20 centimètres cubes d'eau; on opère la dissolution

(1) Eau perdue à 100° :

		Calculé pour $3H^2O$.
I.....	5,75	5,61
		Calculé pour $4H^2O$.
II.....	7,36	7,34

Analyse du sel séché à 100° :

	I.	II.	Calculé.
Acide sulfurique.....	10,37	»	10,73
Acide bromhydrique...	17,30	17,82	17,62

à 50°. Par refroidissement, il se sépare des masses gélatineuses au sein d'une eau-mère.

Cette gelée ne tarde pas à se transformer en petits cristaux jaunes donnant une solution incolore. On peut le faire recristalliser dans l'eau bouillante; mais il se dissocie en partie par l'action d'une grande quantité d'eau à l'ébullition.

Par une exposition prolongée dans le vide sec ou à 100°, il perd son eau de cristallisation et prend une couleur havane. Abandonné à l'air, il s'hydrate et redevient jaune. Les dosages d'eau de cristallisation, faits sur des échantillons différents, portent à croire que ce sel forme deux hydrates : l'un, avec $2H^2O$; l'autre, avec $4H^2O$ (1). Il est peu soluble dans l'eau; 1 partie de sel anhydre se dissout à 22° dans 19,6 parties d'eau.

Chlorhydrophosphate de quinine

$$(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2.2HCl.PhO^4H^3.9H^2O.$$

— Ce sel cristallise en petites aiguilles assez solubles dans l'eau; le dosage d'eau a donné une quantité un peu supérieure à 9 molécules (2).

Le *bromhydrophosphate* renferme 7 molécules d'eau (3). L'*iodhydrophosphate* se présente comme l'iodhydrosulfate sous forme d'une gelée, qui se prend peu à peu en une masse de cristaux jaunes, renfermant 6 molécules d'eau (4).

(1) Eau perdue à 100° :

		Calculé pour $2H^2O$.
I.....	3,44	3,47
		Calculé pour $4H^2O$.
II.....	6,45	6,70

Analyse du sel anhydre :

		Calculé.
Acide sulfurique.....	9,87	9,78
Acide iodhydrique	23,37	23,55

		Calculé pour $9H^2O$.
(2) Eau perdue à 100°.....	16,2	15,40

Analyse du sel anhydre :

		Calculé.
Acide chlorhydrique.....	8,05	8,90

		Calculé pour $7H^2O$.
(3) Eau perdue à 100°.....	12,21	12,05

		Calculé pour $6H^2O$.
(4) Eau perdue à 100°.....	9,5	9,72

N° 157. — Sur les acides ampélochroïques ; par M. A. GAUTIER.

J'ai publié, en 1877 et 1878, une série de mémoires sur les matières colorantes produites par la vigne. Jusque-là ces pigments avaient été confondus entre eux. On leur donnait le nom d'*œnoline* et on leur attribuait la formule $C^{10}H^{10}O^5$, d'après un ancien travail de Glénard. A cette époque, j'ai établi 1° que chaque variété de la vigne européenne (*Vitis vinifera Europea*) produit une ou plusieurs matières colorantes spécifiques pour chaque cépage ; 2° que toutes ces matières colorantes auxquelles j'ai donné le nom d'*acides œnoliques*, véritables tannins colorés, étaient douées de propriétés acides faibles, et qu'elles jouissaient toutes d'une constitution moléculaire très analogue. En effet, sous l'influence de la fusion avec les alcalis caustiques, ces pigments se détriplent en donnant 1° un terme constant, la phloroglucine, 2° des acides aromatiques, le plus souvent les acides protocatéchique ou hydroprotocatéchique 3° enfin des acides appartenant à la série grasse ou aux séries non saturées en $C^nH^{2n-2}O^2$ et $C^nH^{2n-2}O^3$. En tenant compte de leur mode de dissociation, de leur rôle acide et de la production des acides surhydrogénés dérivés des acides aromatiques en $C^7H^6O^4$, j'ai représenté chacun de ces acides œnoliques par une molécule constituée par un noyau acyclique trivalent uni à trois branches formées par des radicaux phénoliques polyvalents. C'est ainsi que la matière colorante du vin de Gamay $C^{20}H^{20}O^{10}$ et celle du vin de Carignan $C^{21}H^{20}O^{10}$ peuvent être représentées par les symboles :

$$CH\begin{cases}C^6H^6(OH)^2\text{-}CO^2H\\C^6H^2(OH)^3\\C^6H^2(OH)^3\end{cases}$$

Gamay.

ou

$$(CH{=}C)'''\begin{cases}C^6H^6(OH)^2\text{-}CO^2H\\C^6H^2(OH)^3\\C^6H^2(OH)^3\end{cases}.$$

Carignan.

Par l'action de la potasse fondante, le premier se détriple suivant l'équation :

$$C^{20}H^{20}O^{10} + 2H^2O = \underset{\text{Acide tétrahydroprotocatéchique.}}{C^6H^7(OH)^2CO^2H} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{2C^6H^3(OH)^3} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}.$$

L'acide œnolique de Carignan se détriple de même :

$$C^{21}H^{20}O^{10} + 2H^2O = C^6H^7(OH)^2CO^2H + 2C^6H^3(OH)^3 + C^2H^2O^2.$$

A son tour, l'acide tétrahydroprotocatéchique, par la potasse fondante, se dédouble partiellement ou totalement :

$$C^7H^{10}O^4 = C^7H^8O^4 + H^2 = C^7H^6O^4 + H^4.$$

Acide dihydroprotocatéchique. — Acide protocatéchique.

J'ai vérifié la formation de l'acide dihydroprotocatéchique et le dégagement de l'hydrogène dans ces conditions (1).

Je remarquais en même temps, qu'à côté de leurs matières colorantes existe, surtout dans les vins nouveaux, un tannin incolore doué des propriétés des catéchines, qui, par son exposition à l'air, devient rose, puis rouge, et reproduit en s'oxydant la matière colorante du vin (2). Ce *chromogène* s'est-il formé dans la pellicule du raisin durant la maturation, ou émigre-t-il tout formé de la feuille pour se concentrer, lors de la maturation, dans l'enveloppe du fruit et, en s'oxydant, donner les pigments colorés ?

Pour m'en rendre compte, j'ai fait d'abord les essais suivants : sur divers pieds de cépage Carignan, placés à l'ombre durant la chaleur du jour et portant chacun de cinq à six ceps chargés de fruits verts, mais prêts à murir, j'ai complètement effeuillé la moitié des ceps, laissant les autres comme témoins. Dix jours après, les fruits de ceux-ci avaient complètement muri. Sur les

(1) L'analogie de constitution de toutes ces matières est révélée par leurs propriétés semblables et leurs détriplements analogues. A proprement parler, elles ne diffèrent que par leur noyau trivalent variable, auquel viennent se rattacher les mêmes radicaux phénoliques. C'est ainsi que la matière colorante du gamay $C^{20}H^{20}O^{10}$ contient le noyau $(CH)'''$ et que celle du vin de grenache $C^{32}H^{32}O^{16}$ contient le noyau plus compliqué $(C^4H^3)'''$; que celle du carignan possède le noyau $(C^4H)'''$ etc.

On remarquera l'analogie de constitution de ces matières colorantes avec celles qui dérivent artificiellement des goudrons de houille, telles que les fuchsines et surtout les phtaléïnes. C'est ainsi que la phtaléïne, par exemple, a pour constitution $CH\begin{cases}C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\\C^6H^4.CO^2H\end{cases}$. Quant à leur rapprochement avec les matières colorantes amidées, telles que les fuchsines, on rappellera que des pigments amidés de constitution semblable se retrouvent en petite quantité dans les vins, dont on les précipite particulièrement par addition de gélatine ou d'albumine lors du *collage*.

Je ferai observer enfin que j'avais établi en 1877 et 1878 la constitution de ces matières colorantes de la vigne et des catéchines elles-mêmes avant que les travaux de E. et O. Fischer sur la constitution semblable des matières colorantes dérivées de la houille ne fussent publiés (voir *C. R.*, t. **85**, p. 755 mai 1877).

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. **27**, p. 496.

ceps effeuillés, le raisin non seulement ne s'était pas coloré, mais s'était arrêté dans l'état de développement qu'il avait au moment de l'effeuillage. Beaucoup de grains avaient même été envahis par la moisissure, quoique le temps fût sec et sain et qu'il n'existât pas de moisi sur les branches non effeuillées. J'avais ainsi la preuve que non seulement les feuilles sont indispensables à la formation du pigment, mais que c'est dans leur parenchyme que se produisent les principes tanniques qui, en émigrant dans le fruit, le protégent contre l'envahissement des organismes étrangers.

Pour pousser plus loin cette démonstration, j'ai tenté d'arrêter dans la feuille ce chromogène inconnu qui émigre ainsi dans le fruit. J'y suis arrivé de diverses manières. Sur un cep portant des raisins verts, prêts à murir, je serre fortement à plusieurs tours de lien tous les pétioles des feuilles, ou bien j'enlève à ces pétioles une bague annulaire, qui entame l'écorce et le parenchyme libérien siège des vaisseaux; ou, ce qui vaut mieux encore, je me borne à écraser modérément le pétiole de la feuille, mais de façon à ce qu'elle puisse continuer à vivre.

Lorsqu'on réussit bien cette opération, on voit, surtout sur les cépages donnant des vins bien colorés, les feuilles ainsi traitées prendre peu à peu une teinte écarlate, quelquefois un ton bronzé seulement, le rouge étant dans ce cas en partie masqué par de la chlorophyle qui persiste. Ainsi, en s'opposant partiellement à la circulation des sucs de la feuille, on voit le chromogène s'arrêter dans son parenchyme et, par une oxydation subséquente, la colorer fortement. Il restait à extraire cette matière colorante ainsi fixée dans la feuille, et à déterminer si ce pigment est bien celui du fruit, ou, dans le cas contraire, s'il a avec celui du fruit une analogie de composition et de constitution.

Pour extraire cette matière colorante, on prit deux kilogrammes de ces feuilles bien rougies de cépage Carignan, et après dessiccation, m'étant assuré que leur pigment se dissolvait dans l'eau tiède, j'ai traité leur infusion aqueuse d'un beau rouge écarlate par de l'acétate de plomb neutre, tant que la couleur du précipité qui se forme reste d'un bleu franc. On sépare ce premier précipité qui entraîne des acides malique, tartrique, phosphorique, sulfurique, ainsi que des albumines, etc., en même temps qu'un premier pigment.

Après avoir filtré et presque neutralisé la liqueur acide, on continue à la traiter par de l'acétate de plomb: il se fait un abondant précipité vert-olive foncé. Les liqueurs où ce second précipité s'est formé ne donnent plus qu'un précité jaune, que nous avons

reconnu plus tard être dû surtout au chromogène de la feuille non oxydé.

Le précipité plombique vert-olive fut placé dans une allonge, et après simple humectation avec de l'eau, traité par un courant continu d'hydrogène sulfuré. La masse s'échauffe et la matière colorante principale est mise en liberté. On sèche le tout à l'air à 50° et on épuise par de l'éther alcoolique. Il enlève les acides tartrique, succinique et un tannin incolore (chromogène) qui fait passer les sels ferriques au vert foncé. Après avoir chassé l'éther, la masse est reprise par de l'alcool à 95° centésimaux qui se charge d'une belle couleur rouge. Elle reste comme résidu par l'évaporation du dissolvant.

Cette matière colorante est formée de deux substances qui jouissent des propriétés caractéristiques des tannins. L'une α est insoluble dans l'eau froide, mais se dissout à chaud et cristallise par refroidissement. L'autre β est assez soluble dans l'eau froide. Vu leurs propriétés acides, leur origine et leur riche coloration, je donnerai à ces tannins colorés le nom d'*acides ampélochroïques*.

Acide α-ampélochroïque. — Après avoir été dissous dans l'eau bouillante, il s'en sépare à froid sous forme d'une poudre cristalline cochenille. Après avoir été séchée dans le vide à 120°, cette matière a donné à l'analyse (1) des nombres correspondant à la formule $C^{19}H^{16}O^{10}$.

Cette substance se conduit comme un acide bibasique. Elle forme un sel de zinc neutre, insoluble, vert-olive et un sel acide soluble de couleur rose; un sel neutre de plomb vert foncé, un sel acide rose-vineux. 1^{gr},081 de sel de zinc neutre ont donné ZnO = 0,0138, résultat qui conduit au poids moléculaire 418. Le calcul de $C^{19}H^{16}O^{10}$ conduit au nombre 406.

L'*acide α-ampélochroïque* de la feuille de Carignan est formé de petits cristaux ayant l'aspect de tables rectangulaires rouge-rubis, dont les deux côtés longs sont biseautés. En se présentant de champ au microscope, ils ont l'aspect de fuseaux trapus. Ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool à froid,

		I.	II.	Calculé pour $C^{19}H^{16}O^{10}$.
(1)	C.....	56,22	56,64	56,43
	H.....	4,14	4,23	3,96
	O.....	39,63	39,13	39,61

Cette matière a été reconnue contenir 0,6 0/0 d'azote provenant d'une petite quantité d'un pigment coloré qu'on peut en séparer par précipitation partielle *avec la gélatine*.

et non dans l'éther, Leur solution rougit faiblement le papier de tournesol. Les alcalis les font passer à un brun verdâtre et hâtent leur oxydation. Cet acide ne précipite ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte. Les sels ferriques donnent avec lui un précipité vert-noirâtre, l'acétate de plomb un précipité vert foncé qui s'altère et noircit à l'air à 50°. Il précipite en vert sale l'acétate de zinc, en brun foncé le nitrate de mercure, mais non le sublimé. Le nitrate d'argent ne donne que difficilement un précipité jaunâtre partiel, qui se produit immédiatement et s'altère dès qu'on rend la liqueur légèrement ammoniacale.

L'acide α-ampélochroïque précipite en rose les solutions de gélatine, en brun-marron l'acétate de cinchonine, il donne aussi peu à peu un trouble rouge-brun avec l'émétique après que la liqueur a viré au violet.

En un mot, cet acide possède toutes les propriétés d'un tannin coloré; en même temps il répond aux caractères généraux des phénols polyvalents : il s'oxyde très rapidement à l'air en présence des alcalis, et précipite en jaune-orangé par l'eau de brome.

Acide β-ampélochroïque. — On le sépare du précédent par l'eau froide, comme il a été dit. Par évaporation lente de ses solutions dans le vide, il se dépose sous forme de cristaux rouges. Il donne avec l'eau une solution légèrement acide aux papiers, faiblement astringente au goût, qui coagule la gélatine même à chaud; il précipite l'émétique en violet, l'acétate de zinc en vert foncé, le nitrate mercurique en rose sale, l'acétate de cuivre en brun; le nitrate d'argent en marron, dans ce cas seulement à chaud. La potasse fait virer ses solutions au vert-jaune dichroïque. Même en solutions étendues, cet acide colore en violet-noirâtre les sels ferriques, puis les précipite en brun. Il se conduit donc de tous points comme un tannin.

L'acide β-ampélochroïque a donné à l'analyse (1), après dessic-

(1) Voici les analyses :

			Calculé pour	
	I.	II.	$C^{17}H^{16}O^{10}$.	$C^{26}H^{24}O^{15}$.
C.....	53,89	53,96	53,69	54,16
H.....	4,34	4,29	4,21	4,17
O (avec 0,5 0/0 de Az).	41,77	»	42,10	41,67

Pour décider entre les deux formules très rapprochées $C^{17}H^{16}O^{10}$ et $C^{26}H^{24}O^{15}$ j'ai essayé de fixer le poids moléculaire de la substance par son sel de zinc neutre. Pour 0gr,1030 de ce sel bien sec, j'ai obtenu $ZnO = 0^{gr},0129$, ce qui porte à 585 le poids moléculaire de cet acide. Le calcul de $C^{26}H^{24}O^{15}$ conduit au poids 576.

cation dans le vide à 120°, des nombres répondant à la formule $C^{26}H^{24}O^{15}$.

Acide γ-ampélochroïque. — Le précipité plombique bleu que forme d'abord l'acétate de plomb dans la solution aqueuse des feuilles rouges de la vigne a été mis en suspension dans l'eau et traité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée, *parfaitement saturée par la baryte*, est évaporée dans le vide avec le précipité qui se forme et le résidu sec est lavé à l'éther alcoolique pour séparer quelques acides, puis repris par l'alcool à 95°, qui enlève la nouvelle matière colorante.

L'acide γ-ampélochroïque est un acide faible, très soluble dans l'eau, ne contenant que des traces d'azote, dues à une trace d'un pigment coloré amidé. Il cristallise par lente évaporation dans le vide en octaèdres aigus irréguliers. Sa poudre est d'un brun-rouge.

Il répond, d'après son analyse (2) à la formule $C^{17}H^{18}O^{10}$. C'est un tannin coloré, astringent au goût, précipitant la gélatine en rose, et l'acétate de cinchonine en violet. Ces précipités se redissolvent à chaud.

Le nitrate de mercure forme dans les solutions de cet acide un précipité d'un bleu-gris verdâtre; l'acétate de cuivre un précipité vert; le sous-acétate de plomb un precipité vert-olive; le sel ferrique violet-noir, puis brun. L'eau de brome donne un dépôt jaune-orangé caractéristique des phénols. Ces solutions rouges virent au vert-olive par les alcalis, puis au jaune dichroïque verdâtre en s'oxydant.

Il apparaît donc dans la feuille de vigne, en particulier dans le cépage Carignan que nous avons surtout étudié, divers tannins colorés et cristallisables, lorsque à l'époque de la veraison on empêche les sucs du parenchyme foliacé de se rendre partiellement ou en totalité dans le fruit. Mais chez les cépages très colorés, tels que le tinto, le petit Bouchet, le teinturier, etc., les chromogènes de ces tannins restent toujours en quantité assez abondante dans la feuille à l'etat normal et la colorent toujours à l'automne en s'oxydant.

Dans le cépage Carignan, ces tannins sont liés entre eux par des relations évidentes de composition :

$C^{19}H^{16}O^{10}$,	$C^{17}H^{16}O^{10}$ ou $C^{26}H^{24}O^{15}$,	$C^{17}H^{18}O^{10}$.
Acide α-ampélochroïque (pigment principal).	Acide β-ampélochroïque (peu abondant).	Acide γ-ampélochroïque.

Mais s'il y a analogie de propriétés et d'origine entre ces trois

pigments et ceux qui apparaissent dans le fruit à la même époque, il n'y a pas identité de composition. Si, pour le cépage étudié nous comparons les deux matières colorantes principales de la feuille $C^{19}H^{16}O^{10}$ et du fruit $C^{21}H^{20}O^{10}$ nous voyons que les deux formules diffèrent par $C^{2}H^{4}$. A leur tour, les deux pigments secondaires, celui de la feuille $C^{17}H^{18}O^{10}$ et celui du fruit $C^{22}H^{24}O^{10}$ du même cépage diffèrent par $C^{5}H^{6}$. Les matières colorantes qui se correspondent comme quantité dans la feuille et le fruit sont donc homologues ou isologues, mais non identiques, et comme le pigment du fruit ne se forme pas si l'on arrête entièrement les chromogènes dans la feuille, il faut qu'au moment de la veraison, ceux-ci, en arrivant dans l'enveloppe du raisin, s'associent à de nouveaux radicaux carbonés qui, sans modifier leurs caractères principaux et leurs propriétés générales, les transforment en homologues ou isologues qui, en s'oxydant, donneront enfin définitivement les vraies matières colorantes de la pellicule du raisin ou du vin.

On sait qu'en automne les feuilles des végétaux se parent souvent de couleurs vives et variées. Ce phénomène est surtout sensible chez les plantes à fruits colorés. J'ai longtemps pensé que ce coloris des feuilles automnales était dû, non à une substance unique dérivée de la chlorophylle, l'*érythrophylle* des auteurs et ses variétés, mais aux phlobaphène et catéchines, véritables aldéhydes, d'où dérivent les pigments des fruits, catéchines qui n'émigrent pas en totalité de la feuille, s'y oxydent, et donnent ces mêmes tannins colorés qu'on retrouve dans les fruits du végétal. Il n'en est pas tout à fait ainsi de la vigne, comme on vient de le voir. Le chromogène de la feuille passe dans le fruit, mais il s'y complète et s'oxyde enfin pour donner un tannin coloré, en général, plus complexe que celui de la feuille, quoiqu'il ait avec lui de grandes analogies de composition et surtout de propriétés.

A plus forte raison les couleurs des feuilles d'automne ne doivent-elles pas être attribuées à l'*érythrophylle*, ou à ses variétés, qui dériverait d'une altération et particulièrement d'une oxydation de la chlorophylle. D'une part, en effet, cette chlorophylle est richement azotée, et dans la vigne au moins, et dans beaucoup d'autres plantes, les pigments des feuilles et des fruits ne le sont pas. D'autre part, la chlorophylle et les produits de son oxydation sont insolubles dans l'eau, les pigments des feuilles y sont généralement solubles. Enfin la chlorophylle pure, abandonnée à l'air et à la lumière, jaunit et se décolore, sans jamais fournir cette gamme de couleurs variées qui parent nos jardins et nos forêts au moment de la chute des feuilles.

N° 158. — Sur la détermination de l'acidité due aux acides fixes et volatils du vin ; par M. J.-A. MULLER.

Le titrage précis de l'acidité d'un vin présente un grand intérêt, tant au point de vue du titre correspondant aux acides fixes qu'à celui dû aux acides volatils.

En effet, les dosages du bitartrate de potassium, de l'acide tartrique, de l'acide succinique et du tannin étant effectués, le titre correspondant aux acides fixes permet d'évaluer la quantité des autres acides, tel que l'acide malique, ou des sels acides que le vin analysé contient encore.

D'un autre côté, le titre des acides volatils indique, jusqu'à un certain point, si le vin examiné est sain ou malade; car on sait que les vins amers, tournés ou piqués, renferment une quantité d'acides volatils plus grande qu'à l'état normal.

Voici comment j'opère pour déterminer les titres des acides fixes et volatils contenus dans un vin :

On prend d'abord le titre acide total, sur 10 centimètres cubes, à l'aide d'une liqueur de baryte dont 1 centimètre cube correspond à $0^{gr},01$ environ, d'acide sulfurique, et en se servant de phénolphtaléine comme indicateur (1): on obtient ainsi le titre des acides fixes et volatils, y compris l'acide carbonique. 10 centimètres cubes de vin sont ensuite mis dans un petit ballon de 100 centimètres cubes environ, dont on fait communiquer le col avec une trompe à eau ; on fait le vide qui est maintenu pendant une dizaine de minutes, en ayant soin, vers la fin, d'agiter vivement le liquide pour faciliter l'expulsion des dernières fractions de gaz dissous. Après avoir fait le titre acidimétrique du vin privé d'acide carbonique, il ne reste plus qu'à déterminer l'acidité due aux acides fixes et à leurs sels acides. A cet effet, j'évapore 10 centimètres cubes de vin normal dans une capsule en porcelaine, à fond rond, d'environ 12 centimètres de diamètre ; l'évaporation se fait à feu nu, sur une petite flamme d'un bec Bunsen ou d'une lampe à alcool ; on tient la capsule par le bec, l'on communique au liquide un mouvement giratoire et l'on souffle de temps en temps à sa surface pour éliminer les vapeurs.

L'évaporation ne dure ainsi que quelques minutes; quand elle est achevée, on sèche encore le résidu pendant deux ou trois minutes, en ayant soin de ne jamais élever la température

(1) Dans tous mes titrages, je prend $0^{cc},25$ d'une solution alcoolique de phénolphtaléine, à 5 grammes par litre.

de la capsule à un degré tel que la main ne puisse plus en supporter la chaleur. Avec un vin rouge, le résidu est alors d'un beau rouge ; s'il était brun en certains points, ce serait un indice que la température a été poussée trop loin et l'essai serait à recommencer. Cet accident n'arrive, du reste, que très rarement, si l'on surveille bien l'évaporation du liquide et le séchage du résidu. Après cette première dessiccation, le résidu, encore un peu pâteux mais ne coulant plus, est additionné de quelques centimètres cubes d'eau et la solution est de nouveau évaporée ; ce dernier traitement est repris. Enfin, la masse est dissoute dans l'eau pure et l'on en fait le titre acidimétrique (1).

La différence entre le titre acidimétrique total et celui obtenu après ébullition du vin dans le vide, est uniquement due à l'acide carbonique ; la différence entre le second et le troisième titre correspond aux acides gras volatils, le dernier titre étant dû aux acides fixes et leurs sels acides. Mais pour que les résultats ainsi obtenus soient exacts, il faut que ce titre soit notablement supérieur à celui des acides volatils : s'il en était autrement, l'on ajouterait au vin, avant l'évaporation, un volume déterminé d'une solution titrée d'acide tartrique ou de bitartrate de potassium.

Conduites comme il vient d'être dit, les opérations nécessaires à la détermination des acides fixes et volatils sont encore assez longues. J'ai cherché à les simplifier, sans pour cela diminuer notablement la précision des résultats.

Au lieu de chasser l'acide carbonique dissous dans le vin par ébullition de ce liquide dans le vide, on peut se contenter de le chauffer, à deux reprises différentes, jusqu'à commencement d'ébullition, en ayant soin, après chaque ébullition, de souffler dans la capsule pour éliminer les vapeurs surnageant le liquide. D'autre part, on peut titrer directement le résidu acide laissé par l'évaporation du vin. Mais, dans ce cas, les titres trouvés doivent être corrigés. En effet, pendant le chauffage du vin jusqu'à commencement d'ébullition, une fraction des acides gras volatils est entraînée avec les vapeurs d'eau et d'alcool ; d'un autre côté, le résidu sec laissé par l'évaporation renferme encore une petite quantité d'acides volatils, à l'état de sels acides.

(1) Au lieu de titrer directement la solution des acides fixes et des sels acides ainsi obtenue, il est préférable de mettre cette solution dans un petit ballon, d'ajouter un excès notable de liqueur titrée de baryte, de faire bouillir le mélange pendant quelques minutes, en ayant soin de boucher le ballon avec un bouchon troué muni d'un tube effilé; puis de revenir au point neutre à l'aide d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique.

En faisant un certain nombre de déterminations comparatives (1) je suis arrivé à établir les formules suivantes qui permettent de faire aisément les corrections dont il s'agit.

Soient, après élimination de l'acide carbonique, T le titre brut correspondant aux acides fixes et volatils, et t celui trouvé pour les acides fixes ; on aura, en appelant θ le titre des acides volatils réellement contenus dans le vin,

$$\theta = 1,167(T - t);$$

D'autre part, le titre réel des acides fixes sera égal à $t - 0,08\,\theta$.

Le tableau suivant facilitera les calculs de ces titres :

Valeurs de $T - t$.	Titres réels des acides volatils, θ.	Valeurs de $0,08.\ \theta$.
1	1,167	0,093
2	2,334	0,187
3	3,501	0,280
4	4,668	0,373
5	5,835	0,467
6	7,002	0,560
7	8,169	0,653
8	9,336	0,748
9	10,503	0,840

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **25**, p. 124; 1892.

ERRATA

(Tome 7)

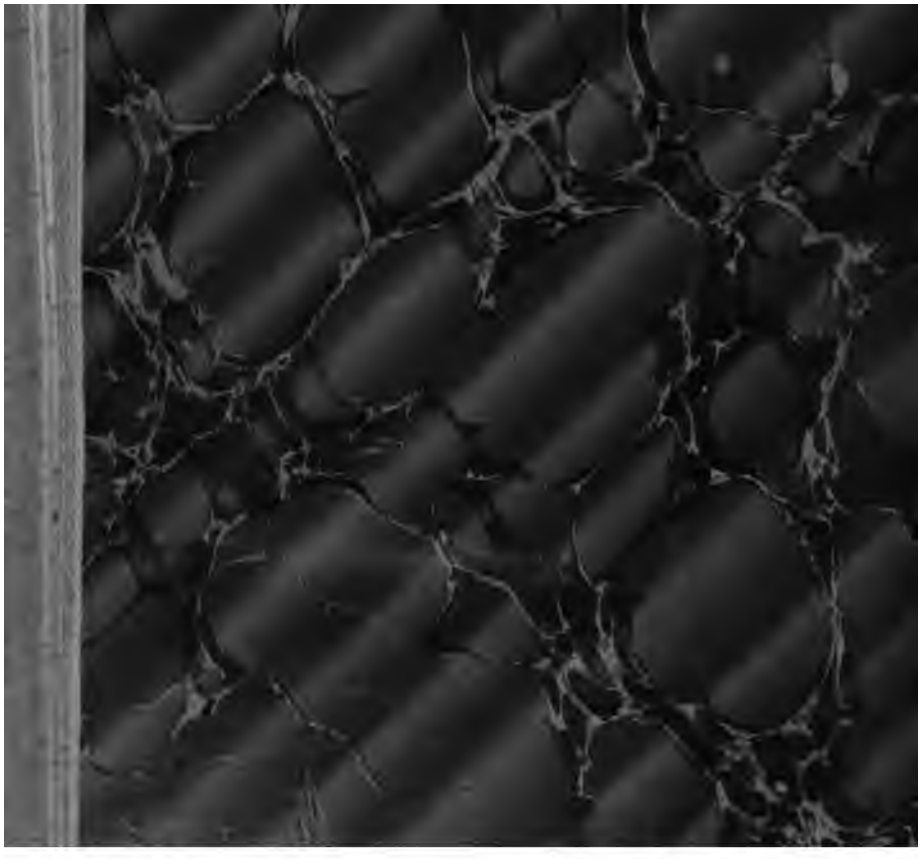
Page 568, ligne 25. — *Au lieu de :* acétylique, *lire :* acétylénique.

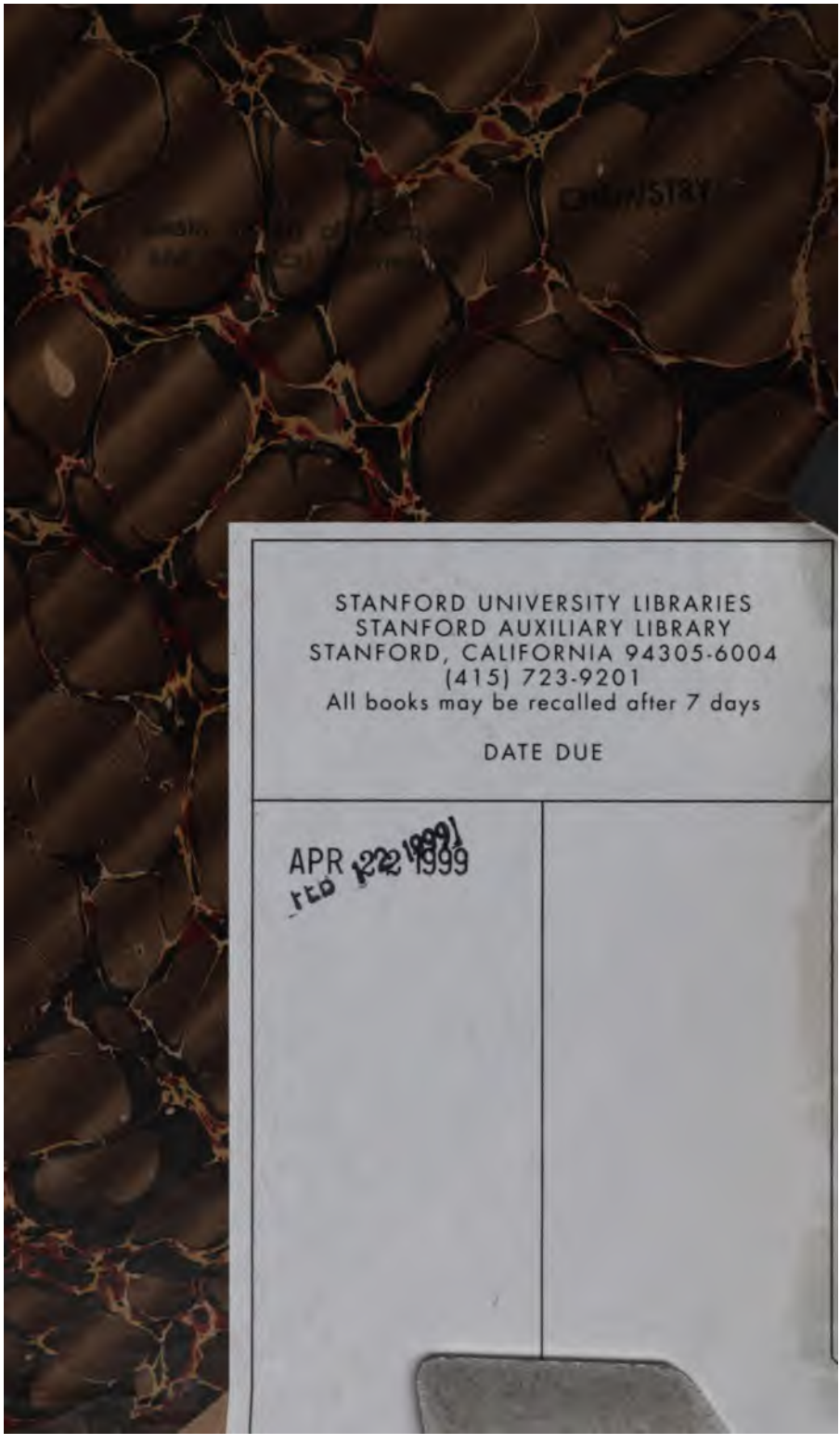
Page 577, ligne 29. — *Au lieu de :* isobutane, *lire :* isopentane.

Page 582, au sous-titre et ligne 14. — *Au lieu de :* anhydride acétique, *lire :* acide acétique.

Page 585, ligne 6. — *Au lieu de :* chlorure de triméthylène, *lire :* chlorure de triméthylcarbinol.

Paris. — Imprimerie PAUL DUPONT (Cl.) 37.12.92. *Le Gérant :* G. MASSON.




STANFORD UNIVERSITY LIBRARIES
STANFORD AUXILIARY LIBRARY
STANFORD, CALIFORNIA 94305-6004
(415) 723-9201
All books may be recalled after 7 days

DATE DUE

APR 22 1999